Variations temporelles des concentrations en ions majeurs du fleuve Saint-Laurent et évaluation de l'apport fluvial dans la zone estuarienne

G.H. Tremblay

Centre Champlain des Sciences de la Mer
Ministere des Pêches et des Océans
B.P. 15500, 901 Cap Diamant
Québec (Québec) G1K 7Y7

Décembre 1985

Rapport technique canadien sur l'hydrographie et les sciences océaniques
No 64

Canadi

6-1338/

Rapport technique canadien sur l'hydrographie et les sciences océaniques

Les rapports techniques contiennent des renseignements scientifiques et techniques qui constituent une contribution aux connaissances actuelles, mais qui ne sont pas normalement appropriés pour la publication dans un journal scientifique. Le sujet est généralement lié aux programmes et intérêts du service des Sciences et levés océaniques (SLO) du ministère des Pêches et des Océans.

Les rapports techniques peuvent être cités comme des publications complètes. Le titre exact paraît au-dessus du résumé de chaque rapport. Les rapports techniques sont résumés dans la revue *Résumés des sciences aquatiques et halieutiques*, et ils sont classés dans l'index annuel des publications scientifiques et techniques du Ministère.

Les rapports techniques sont produits à l'échelon régional, mais numérotés à l'échelon national. Les demandes de rapports seront satisfaites par l'établissement auteur dont le nom figure sur la couverture et la page du titre. Les rapports épuisés seront fournis contre rétribution par des agents commerciaux.

Les établissements des Sciences et levés océaniques dans les régions et à l'administration centrale ont cessé de publier leurs diverses séries de rapports en décembre 1981. Une liste complète de ces publications figure dans le volume 39, Index des publications 1982 du *Journal canadien des sciences halieutiques et aquatiques*. La série actuelle a commencé avec la publication du rapport numéro 1 en janvier 1982.

Canadian Technical Report of Hydrography and Ocean Sciences

Technical reports contain scientific and technical information that contributes to existing knowledge but which is not normally appropriate for primary literature. The subject matter is related generally to programs and interests of the Ocean Science and Surveys (OSS) sector of the Department of Fisheries and Oceans.

Technical reports may be cited as full publications. The correct citation appears above the abstract of each report. Each report is abstracted in *Aquatic Sciences and Fisheries Abstracts* and indexed in the Department's annual index to scientific and technical publications.

Technical reports are produced regionally but are numbered nationally. Requests for individual reports will be filled by the issuing establishment listed on the front cover and title page. Out of stock reports will be supplied for a fee by commercial agents.

Regional and headquarters establishments of Ocean Science and Surveys ceased publication of their various report series as of December 1981. A complete listing of these publications is published in the *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Volume 39: Index to Publications 1982. The current series, which begins with report number 1, was initiated in January 1982.

Rapport technique canadien sur
l'hydrographie et les sciences océaniques
No 64

Décembre 1985

Variations temporelles des concentrations en ions majeurs du fleuve Saint-Laurent et évaluation de l'apport fluvial dans la zone estuarienne

par

G.H. Tremblay

Centre Champlain des Sciences de la Mer
Ministère des Pêches et des Océans
C.P. 15 500, 901 Cap Diamant
QUÉBEC (Québec) G1K 7Y7

PRÉFACE

En 1980, le Comité Scientifique sur les Problèmes de l'Environnement de l'Organisation des Nations Unies décidait de mettre sur pied un programme systématique d'étude de la composition chimique des eaux des 20 plus grands fleuves du monde. Le Centre Champlain des Sciences de la Mer a collaboré à cette étude en fournissant périodiquement à des laboratoires sélectionnés des échantillons d'eau du fleuve Saint-Laurent et en exécutant certaines mesures chimiques sur les mêmes échantillons. Dans le présent rapport, nous dressons un bilan des résultats obtenus pour les ions majeurs pendant la période d'août 1981 à septembre 1983 et discutons des variations temporelles des concentrations de ces ions.

Ministère des Approvisionnements et Services Canada 1985
No de catalogue Fs 97-18/64 S ISSN 0711-6772

Ce rapport devra être cité comme suit:

Tremblay, G.H. 1985. Variations temporelles des concentrations en ions majeurs du fleuve Saint-Laurent et évaluation de l'apport fluvial dans la zone estuarienne. Rapp. tech. can. hydrogr. sci. océan. No 64: xi + 63 p.

TABLE DES MATIÈRES

Page

LISTE DES TABLEAUX v
LISTE DES FIGURES vi
LISTE DES ANNEXES ix
RÉSUMÉ x
ABSTRACT xi

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 ÉCHANTILLONNAGE ET MÉTHODES DE MESURE 2

1.1 Prélèvement des échantillons 2

1.1.1 Station de contrôle 5
1.1.2 Stations témoins et panache de la Chaudière 5
1.1.3 Radiale nord-sud 5
1.1.4 Station fixe 6

1.2 Mesures et dosages 6

1.2.1 Sodium 6
1.2.2 Potassium 6
1.2.3 Magnésium et calcium 6
1.2.4 pH 6
1.2.5 Sulfate 8
1.2.6 Chlorure 8
1.2.7 Alcalinité totale 8
1.2.8 Oxygène dissous 8
1.2.9 Matériel particulaire en suspension 8
1.2.10 Débits 9

CHAPITRE 2 RÉSULTATS ET DISCUSSION 9

2.1 Représentativité de la station de contrôle 9

2.1.1 Influence de la Chaudière 9
2.1.2 Variations longitudinales (stations témoins) 9
2.1.3 Radiale nord-sud 13
2.1.4 Station fixe 13
2.1.5 Conclusions 23

TABLE DES MATIÈRES (suite)

Page

2.2 Variations saisonnières 23

2.2.1 Variations des ions dissous et du matériel en suspension 23
2.2.2 Bilan ionique 32
2.2.3 Proportions ioniques 32
2.2.4 Relations débit-concentration 34
2.2.5 Transport des ions dissous et du matériel en suspension 34

2.3 Tendances à long terme 41

2.3.1 Variations dans les concentrations 41
2.3.2 Changements dans les rapports ioniques 47
2.3.3 Transport des ions dissous 52

CONCLUSION 57

REMERCIEMENTS 58

BIBLIOGRAPHIE 59

ANNEXES 61

LISTE DES TABLEAUX

Page

TABLEAU 1 Méthodes physico-chimiques utilisées pour l'analyse des eaux - erreur analytique pour une mesure individuelle 7

TABLEAU 2 Radiale nord-sud - coefficients de variation (%) 14

TABLEAU 3 Radiale nord-sud - Mg^{2+} et Ca^{2+}, rapports molaires 19

TABLEAU 4 Station fixe - coefficients de variation - concentrations minimales et maximales ... 20

TABLEAU 5 Station fixe - chlorure: autocorrélation 21

TABLEAU 6 Station fixe - chlorure: analyse harmonique 22

TABLEAU 7 Station fixe - chlorure et vitesse des courants: corrélation croisée 24

TABLEAU 8 Station de contrôle - concentrations moyennes, minimales et maximales - coefficients de variation 26

TABLEAU 9 Station de contrôle - variations saisonnières 31

TABLEAU 10 Station de contrôle - transport moyen, minimum et maximum - coefficients de variation 37

TABLEAU 11 Tendances à long terme - moyenne entre 1955 et 1982 des concentrations moyennes annuelles - coefficients de variation - concentrations moyennes annuelles minimales et maximales entre 1955 et 1982 - débit moyen annuel 46

TABLEAU 12 Tendances à long terme - contribution de chaque ion parmi les ions de même charge .. 48

TABLEAU 13 Tendances à long terme - transport moyen, minimum et maximum - coefficients de variation 53

LISTE DES FIGURES

		Page
FIGURE 1	Bassin hydrologique Grands Lacs - Saint-Laurent	3
FIGURE 2	Région d'échantillonnage	4
FIGURE 3a	Panache de la Chaudière - concentrations en Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} à chaque station - variations avec la distance de l'embouchure de la Chaudière	10
FIGURE 3b	Panache de la Chaudière - pH et concentrations en Cl^-, SO_4^{2-} et alcalinité totale à chaque station - variations avec la distance de l'embouchure de la Chaudière	11
FIGURE 3c	Panache de la Chaudière - saturation en oxygène dissous et concentration en matériel particulaire en suspension à chaque station - variations avec la distance de l'embouchure de la Chaudière	12
FIGURE 4	Radiale nord-sud - relation % saturation en oxygène et profondeur	15
FIGURE 5a	Radiale nord-sud - concentration moyenne en Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} à chaque station - variations avec la distance de la rive sud du Saint-Laurent	16
FIGURE 5b	Radiale nord-sud - pH moyen et concentration moyenne en Cl^-, SO_4^{2-} et alcalinité totale à chaque station - variations avec la distance de la rive sud du Saint-Laurent	17
FIGURE 5c	Radiale nord-sud - saturation en oxygène moyenne et concentration moyenne en matériel particulaire en suspension à chaque station - variations avec la distance de la rive sud du Saint-Laurent	18
FIGURE 6	Station fixe - caractéristiques de la marée - vitesse et direction du courant	25
FIGURE 7a	Station de contrôle - variations saisonnières du débit et des concentrations en Na^+, K^+ et Mg^{2+}	27
FIGURE 7b	Station de contrôle - variations saisonnières du pH et des concentrations en Ca^{2+}, Cl^- et SO_4^{2-}	28

LISTE DES FIGURES (suite)

Page

FIGURE 7c Station de contrôle - variations saisonnières de l'alcalinité, de la saturation en O_2 dissous, de la concentration en matériel particulaire en suspension et de la somme des cations majeurs 29

FIGURE 7d Station de contrôle - variations saisonnières de la somme des anions majeurs et du rapport somme des anions/somme des cations 30

FIGURE 8 Station de contrôle - contribution moyenne de chaque ion parmi les ions de même charge 33

FIGURE 9a Station de contrôle - variations des concentrations en Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} en fonction du débit 35

FIGURE 9b Station de contrôle - variations des concentrations en Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- en fonction du débit 36

FIGURE 10a Station de contrôle - variations saisonnières du transport de Na^+, K^+, Mg^2 et Ca^{2+} . 38

FIGURE 10b Station de contrôle - variations saisonnières du transport de Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- .. 39

FIGURE 10c Station de contrôle - variations saisonnières du transport des cations et du matériel particulaire en suspension 40

FIGURE 11 Station de contrôle - variations débit - transport des cations 42

FIGURE 12a Tendances à long terme - variations du débit moyen annuel et des concentrations moyennes annuelles en Na^+ et K^+ en fonction du temps 43

FIGURE 12b Tendances à long terme - variations des concentrations moyennes annuelles en Mg^{2+} et Ca^{2+}, et du pH moyen annuel en fonction du temps 44

FIGURE 12c Tendances à long terme - variations des concentrations moyennes annuelles en Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- en fonction du temps 45

LISTE DES FIGURES (suite)

Page

FIGURE 13a Tendances à long terme - variations de la contribution (%) de chaque cation à la charge ionique positive totale en fonction du temps 49

FIGURE 13b Tendances à long terme - variations de la contribution (%) de chaque anion à la charge ionique négative totale en fonction du temps 50

FIGURE 13c Tendances à long terme - variations de la somme des cations, de la somme des anions et de leur rapport en fonction du temps 51

FIGURE 14a Tendances à long terme - variations du transport de Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} en fonction du temps 54

FIGURE 14b Tendances à long terme - variations du transport de Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- et du transport des cations en fonction du temps 55

LISTE DES ANNEXES

Page

ANNEXE 1 Intervalle de confiance pour une mesure individuelle 62

ANNEXE 2 Données brutes (stations témoins) 63

RÉSUMÉ

Tremblay, G.H. 1985. Variations temporelles des concentrations en ions majeurs du fleuve Saint-Laurent et évaluation de l'apport fluvial dans la zone estuarienne. Rapp. tech. can. hydrogr. sci. océan. No 64: xi + 63 p.

Les données sur la composition chimique des eaux douces collectées spécialement dans le but d'une interprétation géochimique sont extrêmement rares et souvent restreintes à un élément unique ou encore à un petit groupe d'éléments. Le présent travail porte sur la composition chimique des eaux douces du Saint-Laurent près de la ville de Québec. Un échantillonnage systématique fait entre août 1981 et septembre 1983 a permis de suivre la variation saisonnière des paramètres suivants: la concentration en sodium, en potassium, en magnésium, en calcium, en chlorure, en sulfate, en oxygène dissous, l'alcalinité totale, le pH et le matériel particulaire en suspension. D'autre part, des données de même type, recueillies dans la même région depuis 1955, ont été analysées pour évaluer les tendances à long terme.

Les résultats montrent que pour le matériel dissous les concentrations sont presque constantes toute l'année, sauf au printemps où l'augmentation du débit du fleuve s'accompagne d'une diminution des concentrations. Pour le matériel en suspension, l'étude a permis de démontrer que la concentration s'élève 2 fois par année, une fois à l'automne et l'autre fois au printemps. Les flux d'ions dissous montrent une variation saisonnière relativement faible bien que la quantité de solides transportés varie grandement au cours des saisons. Ces débits solides sont de l'ordre de $5,2 \times 10^9$ kg par an. Du calcul de moyennes annuelles, apparaît une tendance significative à l'augmentation des concentrations en sodium et en chlorure, depuis le début des années 1960, vraisemblablement attribuable à des apports anthropiques; par contre, il semble que la concentration en chlorure et en sodium tend à être stationnaire depuis quelques années. Il apparaît aussi une très légère augmentation au fil des ans des concentrations en K^+, en Ca^{2+}, en SO_4^{2-} et en HCO_3^-. Cette étude montre qu'avec un débit moyen de 12 000 $m^3.sec^{-1}$, à Québec, le Saint-Laurent actuel exporte annuellement 68×10^9 kg de sels dissous soit une quantité équivalente à 25% de celle exportée par l'Amazone. Ce transport est de 11% supérieur, en poids, à celui du début des années 1960.

ABSTRACT

Tremblay, G.H. 1985. Variations temporelles des concentrations en ions majeurs du fleuve Saint-Laurent et évaluation de l'apport fluvial dans la zone estuarienne. Rapp. tech. can. hydrogr. sci. océan. No 64: xi + 63 p.

Data on the chemical composition of fresh water collected specifically for geochemical purposes are extremely rare and often limited to a single element or a small group of elements. This study deals with the chemical composition of the fresh water of the St.Lawrence River near Quebec City. Systematic sampling conducted between August 1981 and September 1983 permitted monitoring of seasonal variations of the following parameters: sodium, potassium, magnesium, calcium, chloride, sulfate, and dissolved oxygen, total alkalinity, pH, and particulate matter in suspension. In addition, similar data collected in the same area since 1955 were used to assess long-term trends.

Our results show a sharp decrease in the concentrations of dissolved constituents in the spring when the river discharge is high. On the other hand the results show increases in the concentration of suspended particulate matter twice a year, once in the spring, and again in the fall. Dissolved ion flux exhibits a relatively small seasonal variation, while the quantity of transported solids varies considerably from season to season. This solid discharge is on the order of 5.2×10^9 kg per year. From calculation of annual means there appears a significant trend toward an increase in the sodium and chloride concentrations since the early 1960's which could be attributed to anthropic inputs; however, it would seem that sodium and chloride concentrations are approaching a stationary state. Very slight increases over the years in concentrations of K^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, and HCO_3^- are also apparent. The study shows that with a mean discharge of 12 000 $m^3 \cdot sec^{-1}$ at Quebec City the St.Lawrence currently exports 68×10^9 kg per year of salts in solution, or 25% of the quantity exported by the Amazon. The amount of matter transported is 11% greater, in terms of weight, than in the early 1960's.

INTRODUCTION

Les estimés des flux à travers les frontières océaniques fournissent des contributions importantes pour l'élucidation des processus géochimiques dans les océans. Les échanges à l'interface air-mer et les apports d'éléments aux océans par le drainage exoréique ont une valeur considérable pour le chimiste marin, d'une part en établissant les sources et les taux d'introduction de matériaux aux océans et d'autre part en estimant l'importance relative des sources anthropogéniques et naturelles par l'évaluation des tendances à long terme.

Les apports de matériaux dissous et particulaires aux frontières continents/océans se font par l'intermédiaire des glaciers, du vent, des vagues, des fleuves et des eaux souterraines et, parmi ceux-ci, les fleuves ont la contribution la plus importante (85 à 90% de l'apport total). Les fleuves amènent également aux océans la majorité des matériaux conséquents de l'activité humaine et industrielle et c'est pour ces raisons que l'étude de la composition des fleuves est des plus importantes dans le contexte de la géochimie océanique et de la pollution (Bewers et Duinker, 1982).

A cause d'une grande variabilité spatiale et temporelle, un échantillonnage ponctuel ou non systématique dans une rivière ou un fleuve peut donner une idée très inadéquate de sa composition chimique. Particulièrement dans les régions où on observe une grande variabilité saisonnière dans les précipitations et le débit, un estimé de la concentration globale d'un cours d'eau, fait à partir de quelques mesures seulement, peut s'avérer erroné.

Ainsi, la question de qualité des données disponibles se pose lorsqu'on veut caractériser un fleuve et évaluer son apport élémentaire à l'océan. Il est donc nécessaire d'avoir un programme systématique d'échantillonnage sur une longue période de façon à pouvoir déterminer la charge chimique d'un cours d'eau. La quantité de matériel en suspension transporté par les cours d'eau étant souvent d'un ordre de grandeur plus élevé que le transport de matériel dissous (Livingstone, 1963), la problématique de l'estimation du matériel transporté par un fleuve se pose dans le cas du matériel particulaire comme dans celui des espèces dissoutes.

En dépit d'un intérêt plus marqué de la part des géochimistes marins pour la qualité de l'apport d'eau douce à l'océan mondial depuis la revue de Livingstone en 1963, les données disponibles n'ont pas beaucoup évolué jusqu'à aujourd'hui. Les données recueillies collectées spécialement dans le but d'une interprétation géochimique sont extrêmement rares et souvent restreintes à un élément unique ou encore à un petit groupe d'éléments.

Le flux de matériel dissous et particulaire dans le système fluvial est une fonction complexe de tous les paramètres influençant la physique et la chimie de l'érosion et du lessivage des roches et des sols. Une formulation précise de la réponse de la charge d'un cours d'eau aux facteurs géographiques (intensité du relief), climatiques (température, évaporation, précipitation), géologiques (occurrence des espèces minérales, porosité des roches) et biologiques (couverture végétale, absorption ou relargage biologique des éléments) n'est pas possible (Holland, 1978; Meybeck, 1981).

En terme de débit, le fleuve Saint-Laurent occupe le 13^{e} rang et contribue pour un peu plus de 1% au transport total d'eau douce aux océans. Le Saint-Laurent, avec ses importants tributaires qui drainent les eaux de sa rive nord et le bassin des Grands lacs qui forme son cours supérieur, constituent le réseau fluvial le plus important du point de vue économique de l'Amérique du Nord.

Le bassin hydrologique Grands lacs - Saint-Laurent est contenu en grande partie dans trois grandes régions physiographiques: le Bouclier canadien, les basses-terres des Grands lacs inférieurs et du Saint-Laurent, et la région des Appalaches (figure 1).

En dépit de l'importance de ce fleuve, les données sur la composition en ions majeurs de cette eau sont rares et ne sont pas facilement comparables n'étant pas obtenues à partir d'une étude systématique. De plus, très peu d'information est disponible sur la variabilité saisonnière de la composition ionique.

Dans ce travail, nous avons tenté d'établir, grâce à un échantillonnage systématique, les variations saisonnières des ions dissous majeurs et du matériel en suspension du fleuve Saint-Laurent en eau douce à proximité de la ville de Québec, d'évaluer les tendances à long terme et de calculer le transport des sels à l'océan.

CHAPITRE I

ÉCHANTILLONNAGE ET MÉTHODES DE MESURE

1.1 PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS

Comme généralement le mélange des eaux à l'amont d'une embouchure est non-homogène ou stratifié dans certains cas, il faut en tenir compte et considérer la variation de plusieurs paramètres pour définir avec certitude les conditions du mélange (Frenette et Verrette, 1976). Plus encore, cet aspect devient un élément essentiel pour les études portant sur la pollution, la qualité de l'eau et l'évolution des sédiments afin d'être certain d'associer aux mesures *in situ* une interprétation exacte des données.

Entre août 1981 et septembre 1983, nous avons procédé à un échantillonnage systématique des eaux du fleuve Saint-Laurent environ 4 heures après l'étale de marée haute, à un intervalle bimensuel, à une station près de la ville de Québec (46°45'33" N, 71°15'20" W), (figure 2). La station (station de contrôle) est située en eau douce et, en tout temps, de 30 à 40 kilomètres en amont de la limite de l'intrusion saline (Silverberg et Sundby, 1979). A cet endroit, la section transversale du fleuve est d'environ 1 300 mètres et la profondeur est de 35 mètres, l'intensité et la direction des courants y sont générés par la marée et le débit fluvial. La propagation de l'onde de marée est toutefois la force motrice dominante dans le développement des courants. Les caractéristiques des marées hautes et basses à Québec par rapport au zéro marégraphique, d'après la table des marées du Service hydrographique canadien sont:

Marée haute extrême	7,1 m
Marée haute de vives-eaux	5,7 m
Marée haute moyenne	4,8 m
Marée basse moyenne	0,8 m
Marée basse de vives-eaux	-0,1 m
Marée basse extrême	-1,3 m
Niveau moyen de l'eau	2,6 m

Nous avons vérifié l'homogénéité de l'eau dans la région de cette station de contrôle horizontalement et verticalement, de même que ses variations en fonction des diverses phases de la marée, ainsi que l'influence de son affluent, la rivière Chaudière.[1] Pour ce faire, nous avons déterminé une grille de positions d'échantillonnage:

---

[1] Quant à l'influence de diffuseur d'égoût de la ville de Sainte-Foy (figure 2) sur l'eau s'écoulant à cette station de contrôle, elle est négligeable; en effet, sur une section située à environ 7 km à l'aval du diffuseur de la ville de Sainte-Foy, la dilution de l'effluent varie transversalement entre un maximum de 1/125 000 et un minimum de 1/15 000 - Roche et Associés Ltée, communication personnelle, 1983.

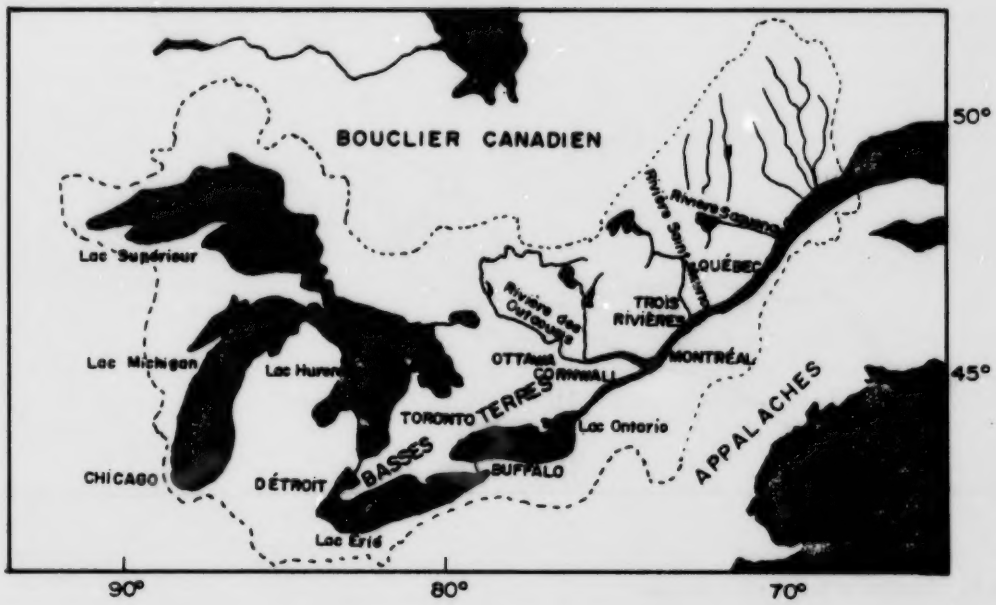


Figure 1. Bassin hydrologique Grands Lacs - Saint-Laurent.

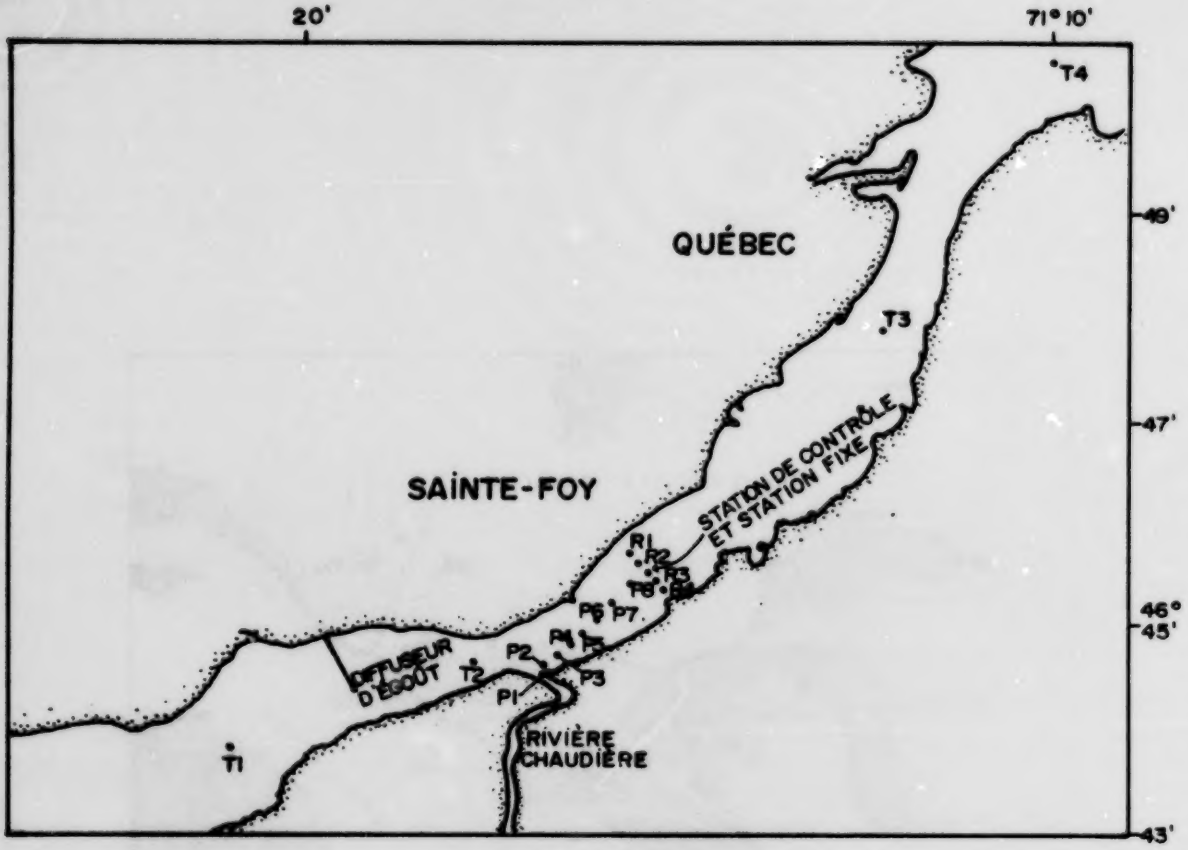


Figure 2. Région d'échantillonnage.

- Variations amont-aval (stations témoins - figure 2)

T1:	46°43'51" N	71°20'56" W
T2:	46°44'41" N	71°17'39" W
T3:	46°47'52" N	71°12'11" W
T4:	46°50'23" N	71° 9'56" W

Le positionnement des points de mesure s'est fait au moyen d'un appareil modèle Mini-Ranger Système III de marque Motorola.

- Radiale nord-sud (figure 2)

R1:	46°45'43" N	71°15'33" W
R2:	46°45'38" N	71°15'27" W
R3:	46°45'28" N	71°15'14" W
R4:	46°45'23" N	71°15' 8" W

- Panache de la Chaudière (figure 2)

P1:	46°44'35" N	71°16'42" W
P2:	46°44'40" N	71°16'42" W
P3:	46°44'46" N	71°16'34" W
P4:	46°44'52" N	71°16'25" W
P5:	46°44'58" N	71°16'15" W
P6:	46°45' 4" N	71°16' 5" W
P7:	46°45'14" N	71°15'50" W
P8:	46°45'24" N	71°15'35" W

1.1.1 Station de contrôle

Nous avons effectué les opérations suivantes à la station de contrôle. Nous prélevons les échantillons à partir du pont d'un petit bateau avec une bouteille de type Niskin de 5L à une profondeur de 1 m et nous mesurons la température de l'eau immédiatement à l'aide d'un thermomètre. Ensuite, nous soutirons un sous-échantillon de la bouteille Niskin servant à la mesure de l'oxygène dissous que nous fixons immédiatement par addition de réactifs (Carritt et Carpenter, 1966). Nous enregistrons la température de l'air et la pression atmosphérique à l'aide d'un thermomètre et d'un baromètre.

Durant l'hiver, quand l'eau est partiellement recouverte de glace, nous échantillonnons à partir d'un hélicoptère, utilisant la même bouteille Niskin.

Dès le retour au laboratoire, au plus tard 1 heure après l'échantillonnage, nous mesurons le pH d'un sous-échantillon et procédons au dosage de l'oxygène. Simultanément, nous filtrons les échantillons pour la détermination des ions dissous sur membrane Nuclepore (0,45 µm). Nous conservons l'eau filtrée dans des bouteilles (préalablement lavées avec HCl, puis rincées avec H_2O déminéralisée) de polyéthylène à +4°C jusqu'à analyse.

1.1.2 Stations témoins et panache de la Chaudière

Aux stations témoins et aux stations servant à délimiter l'influence de la rivière Chaudière nous avons effectué le prélèvement des échantillons de la même façon qu'à la station de contrôle. Comme pour cette dernière, tous les prélèvements ont été faits à la même phase de la marée, 4 heures après l'étale de marée haute. La seule différence opérationnelle est que nous avons mesuré l'oxygène dissous immédiatement sur le bateau à l'aide d'une électrode spécifique Orion.

1.1.3 Radiale nord-sud

Sur la radiale nord-sud la méthode d'échantillonnage fut la même que celle des stations témoins et du panache de la Chaudière excepté que des prélèvements ont été faits à 6 profondeurs pour chacune des stations.

1.1.4 Station fixe

A la station fixe, nous effectuons le prélèvement des échantillons à 3 profondeurs (surface, mi-profondeur, près du fond) à chaque heure, pendant 25 heures. La méthode d'échantillonnage est la même que pour les stations témoins et les stations du panache de la Chaudière.

Entre chacun des prélèvements, un profil courantométrique a été effectué à l'aide d'un courantomètre Endeco type 1014.

1.2 MESURES ET DOSAGES

Le tableau 1 donne l'ensemble des mesures effectuées et l'erreur analytique associée à chaque méthode.

1.2.1 Sodium

Nous avons utilisé un chromatographe ionique Dionex modèle 20 pour déterminer la concentration en sodium dans les échantillons d'eau. L'échantillon d'eau est pompé à travers une colonne séparateur (résine échangeuse de cations) et une colonne suppresseur utilisant HCl 0,005 N comme éluant. Les ions sont dosés par un détecteur de conductivité. Nous identifions les ions sodium et déterminons leurs concentrations dans les échantillons d'eau en comparant les temps de rétention et la hauteur des pics à ceux de solutions étalons. L'erreur expérimentale, déterminée par l'analyse en double ou en triple de 9 échantillons, n'excède pas $\pm$ 0,08 mmol.L^{-1} pour une mesure individuelle d'un échantillon de 0,45 mmol.L^{-1}.

1.2.2 Potassium

Nous avons utilisé une méthode d'absorption atomique pour la détermination du potassium. L'appareil que nous avons employé est un Perkin-Elmer modèle 5000. Nous mélangeons une aliquote de l'échantillon avec une solution de chlorure de lanthane et le mélange résultant est aspiré dans une flamme air/acétylène. L'absorbance est mesurée spectrophotométriquement à 766,5 nm et nous la comparons à celles de solutions étalons de potassium. L'erreur expérimentale, déterminée par l'analyse en double ou en triple de 19 échantillons, n'excède pas $\pm$ 0,005 mmol.L^{-1} pour une mesure individuelle d'un échantillon de 0,04 mmol.L^{-1}.

1.2.3 Magnésium et calcium

Comme pour le potassium, nous utilisons une méthode d'absorption atomique pour la détermination du magnésium et du calcium dans les échantillons d'eau. Nous mesurons les absorbances à 202,6 nm pour Mg et à 422,7 nm pour Ca et les comparons à celles de solutions étalons de magnésium ou de calcium respectivement. Les intervalles de confiance pour une mesure individuelle, que nous avons déterminés par la mesure en double ou en triple d'une dizaine d'aliquotes, n'excèdent pas $\pm$ 0,005 mmol.L^{-1} Mg et $\pm$ 0,03 mmol.L^{-1} Ca, pour des échantillons de 0,26 mmol.L^{-1} en magnésium et 0,73 mmol.L^{-1} en calcium.

1.2.4 pH

Nous avons mesuré le pH des échantillons en utilisant un pH mètre Metrohm (modèle E588) et une électrode combinée Metrohm calibrés avec des solutions tampons. Pour éviter l'introduction de CO_2 atmosphérique, nous faisons les déterminations dans une cellule fermée. Nous ramenons les valeurs de pH à 25°C selon la méthode de Gieskes (1969).

Tableau 1. Méthodes physico-chimiques utilisées pour l'analyse des eaux - erreur analytique pour une mesure individuelle.

PARAMÈTRE	MÉTHODE	TYPE D'APPAREIL	ÉTENDUE DES CONCENTRATIONS MESURÉES (MIN.-MAX.)*	ERREUR ANALYTIQUE ABSOLUE (POUR UNE MESURE INDIVIDUELLE)*	CONCENTRATION AYANT SERVIE À DÉTERMINER L'ERREUR EXPÉRIMENTALE*	ERREUR ANALYTIQUE RELATIVE (POUR UNE MESURE INDIVIDUELLE)**
Na^+	chromatographie ionique	Dionex modèle 20	0,1-0,6	0,08	0,45	18
K^+	spectrophotométrie (absorption atomique)	Perkin-Elmer modèle 5000	0,02-0,05	0,005	0,04	13
Mg^{2+}	spectrophotométrie (absorption atomique)	Perkin-Elmer modèle 5000	0,1-0,3	0,005	0,26	2
Ca^{2+}	spectrophotométrie (absorption atomique)	Perkin-Elmer modèle 5000	0,2-0,9	0,03	0,73	4
pH	potentiométrie	pH mètre Metrohm modèle E588	6,4-8,2	0,2	7,6	3
Cl^-	titration avec $AgNO_3$	Radiometer système DTS834	0,1-0,9	0,02	0,24	8
SO_4^{2-}	chromatographie ionique	Dionex modèle 20	0,1-0,3	0,02	0,58	3
Alcalinité	titration potentiométrique	Radiometer système DTS834	0,3-1,6	0,08	1,32	6
Oxygène dissous	iodométrie (méthode de Winkler)	-	0,2-0,4	0,014	0,33	4
	polarographie (cellule de Clark)	électrode spécifique Orion modèle 97-08	0,2-0,4	0,016	0,29	6
Matériel particulaire en suspension	filtrations et pesées	filtres Nuclepore 0,45µm et balance Mettler ME30	2-40	4*** 9	11 6	36*** 150

*: Concentrations en $mmol.L^{-1}$ sauf pH (unités de pH), matériel particulaire en suspension ($mg.L^{-1}$).
**: En %.
***: Erreur expérimentale pour une mesure faite en double.

L'erreur expérimentale, déterminée par la mesure en double de 12 échantillons, est de ± 0,2 unité de pH pour un pH de 7,6.

1.2.5 Sulfate

Pour doser le sulfate dans les échantillons d'eau, nous utilisons la chromatographie ionique. La méthode est semblable à celle décrite pour la détermination du sodium à l'exception de la nature de l'éluant et de la colonne. Cette dernière est une résine échangeuse d'anions utilisant un mélange Na_2CO_3 0,0015 M et NaOH 0,0022 M comme éluant. L'erreur expérimentale, pour une mesure individuelle, que nous avons déterminée par la mesure en double ou en triple d'une dizaine d'aliquotes, n'excède pas ± 0,02 $mmol.L^{-1}$ SO_4^{2-} pour des échantillons de 0,24 $mmol.L^{-1}$ en sulfate.

1.2.6 Chlorure

Nous avons déterminé les concentrations en chlorure par titration avec $AgNO_3$ et détection potentiométrique du surplus d'argent. Nous effectuons ces mesures avec un doseur automatique Radiometer (DTS 834 Autopipetting Titration System). Un couple d'électrodes Radiometer K6040 et P4040 a assuré la prise de lecture. L'erreur expérimentale pour une mesure individuelle, déterminée par la mesure en double de 8 échantillons, n'excède pas ± 0,02 $mmol.L^{-1}$ Cl^- pour une concentration en chlorure de 0,58 $mmol.L^{-1}$.

1.2.7 Alcalinité totale

Nous avons effectué la mesure de l'alcalinité totale par dosage potentiométrique avec HCl jusqu'au point-équivalent des bicarbonates. Nous avons fait tous les dosages avec un doseur automatique Radiometer (DTS 834 Autopipetting Titration System). Un couple d'électrodes Radiometer G2040 C et K4040 a assuré la prise de lecture. L'erreur expérimentale, calculée grâce à l'analyse en double ou en triple de 5 échantillons, n'excède pas ± 0,08 $mmol.L^{-1}$ HCO_3^- pour une mesure individuelle d'un échantillon de 1,32 $mmol.L^{-1}$ en bicarbonate.

1.2.8 Oxygène dissous

A la station de contrôle, nous déterminons la teneur en oxygène dissous par la méthode de Winkler modifiée par Carritt et Carpenter (1966). L'erreur expérimentale, sur une mesure individuelle, calculée grâce à 7 déterminations indépendantes d'un échantillon dont la teneur en oxygène était d'environ 0,33 $mmol.L^{-1}$, n'excède pas ± 0,014 $mmol.L^{-1}$ O_2 (± 5% saturation).

Aux stations servant à vérifier l'homogénéité du mélange fluvial, nous avons obtenu la mesure de la teneur en oxygène dissous à l'aide d'une électrode spécifique Orion modèle 97-08. L'erreur expérimentale, sur une mesure individuelle, calculée grâce à 5 déterminations indépendantes d'un échantillon dont la teneur en oxygène était d'environ 0,29 $mmol.L^{-1}$, n'excède pas ± 0,016 $mmol.L^{-1}$ (± 5% saturation).

Le taux de saturation se calcule facilement en connaissant la solubilité de l'oxygène dans l'eau et la température de l'échantillon lors de sa prise.

1.2.9 Matériel particulaire en suspension

Nous avons déterminé les quantités de matériel en suspension par filtration, sur filtres Nuclepore (0,45 µm), des échantillons d'eau. Nous avons fait sécher les filtres à température ambiante pendant 24 heures avant de les peser sur une micro-balance Mettler

ME30. L'erreur expérimentale, déterminée par la mesure en double du matériel particulaire en suspension de 8 échantillons, n'excède pas $\pm$ 4 $mg.L^{-1}$ pour une mesure faite en double (station de contrôle) et n'excède pas $\pm$ 9 $mg.L^{-1}$ pour une mesure individuelle (stations servant à vérifier l'homogénéité du fleuve à son embouchure).

1.2.10 Débits

Le débit du fleuve à Québec, pour 1981 et jusqu'en septembre 1982, nous vient de données fournies par le Service de météorologie du ministère de l'Environnement du Québec (J. Déziel). De septembre 1982 à septembre 1983, les mesures provenant d'Environnement Québec n'étaient pas encore disponibles, nous avons estimé les débits pour cette période grâce au calcul de la contribution des tributaires du fleuve Saint-Laurent, entre Montréal et Québec, en utilisant les rapports moyens (moyennes mensuelles sur 30 ans) entre les débits des tributaires et ceux du Saint-Laurent à Montréal. Nous avons ensuite ajouté les débits calculés des tributaires aux valeurs mesurées dans le Saint-Laurent à Montréal.

Les données sur le débit du Saint-Laurent à Montréal (Ville Lasalle) nous viennent de la Direction des ressources en eau d'Environnement Canada (N.W. Rice).

CHAPITRE 2

RÉSULTATS ET DISCUSSION

2.1 REPRÉSENTATIVITÉ DE LA STATION DE CONTRÔLE

2.1.1 Influence de la Chaudière

La station de contrôle est située à environ 2,5 km à l'aval de l'embouchure de la rivière Chaudière (figure 2). Les figures 3a, 3b et 3c montrent la variation de l'abondance de divers ions en fonction de la distance de l'embouchure de la rivière Chaudière, en direction de la station de contrôle.

Ces résultats, sur l'abondance de divers ions en fonction de la distance de l'embouchure de la rivière Chaudière, indiquent que l'eau du fleuve Saint-Laurent est relativement homogène à partir de la station P4 et nous permettent de conclure qu'à la station de contrôle, située un peu en aval de la station P8, on se situe en dehors de la zone d'influence de la rivière Chaudière.

2.1.2 Variations longitudinales (stations témoins)

Nous nous sommes également intéressés aux variations amont-aval (stations T1 à T4, figure 2). Les variations des valeurs obtenues pour toutes les espèces ioniques dissoutes, le pH et le matériel particulaire en suspension sont plus faibles que l'erreur analytique associée à chacune des méthodes (les données sont rapportées à l'annexe 2). Ces résultats nous permettent de conclure à l'homogénéité longitudinale de l'eau dans la région s'étendant de part et d'autre de la station de contrôle.

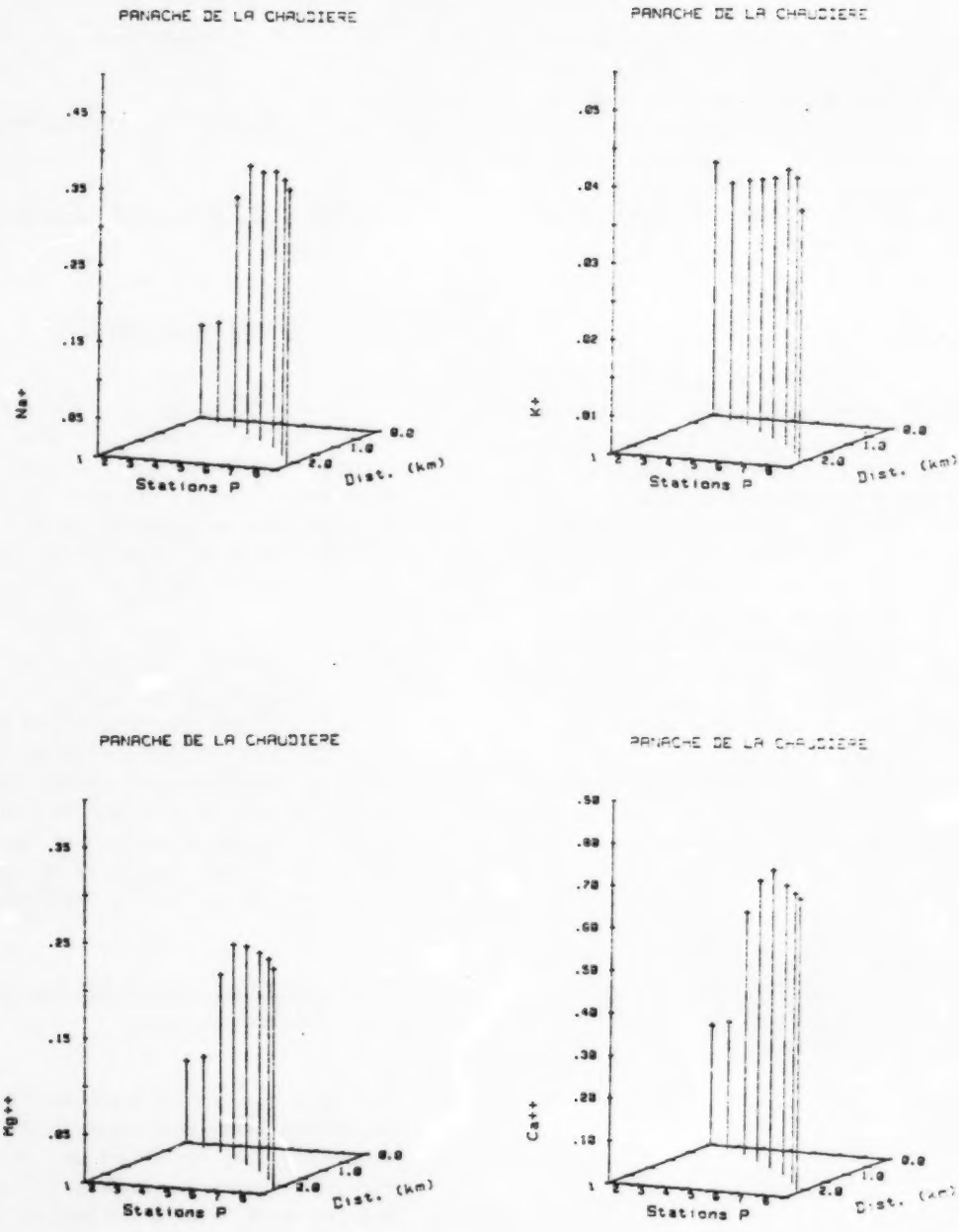


Figure 3a. Panache de la Chaudière - concentrations ($mmol.L^{-1}$) en Na+, K+, Mg^{2+} et Ca^{2+} à chaque station - variations avec la distance de l'embouchure de la Chaudière.

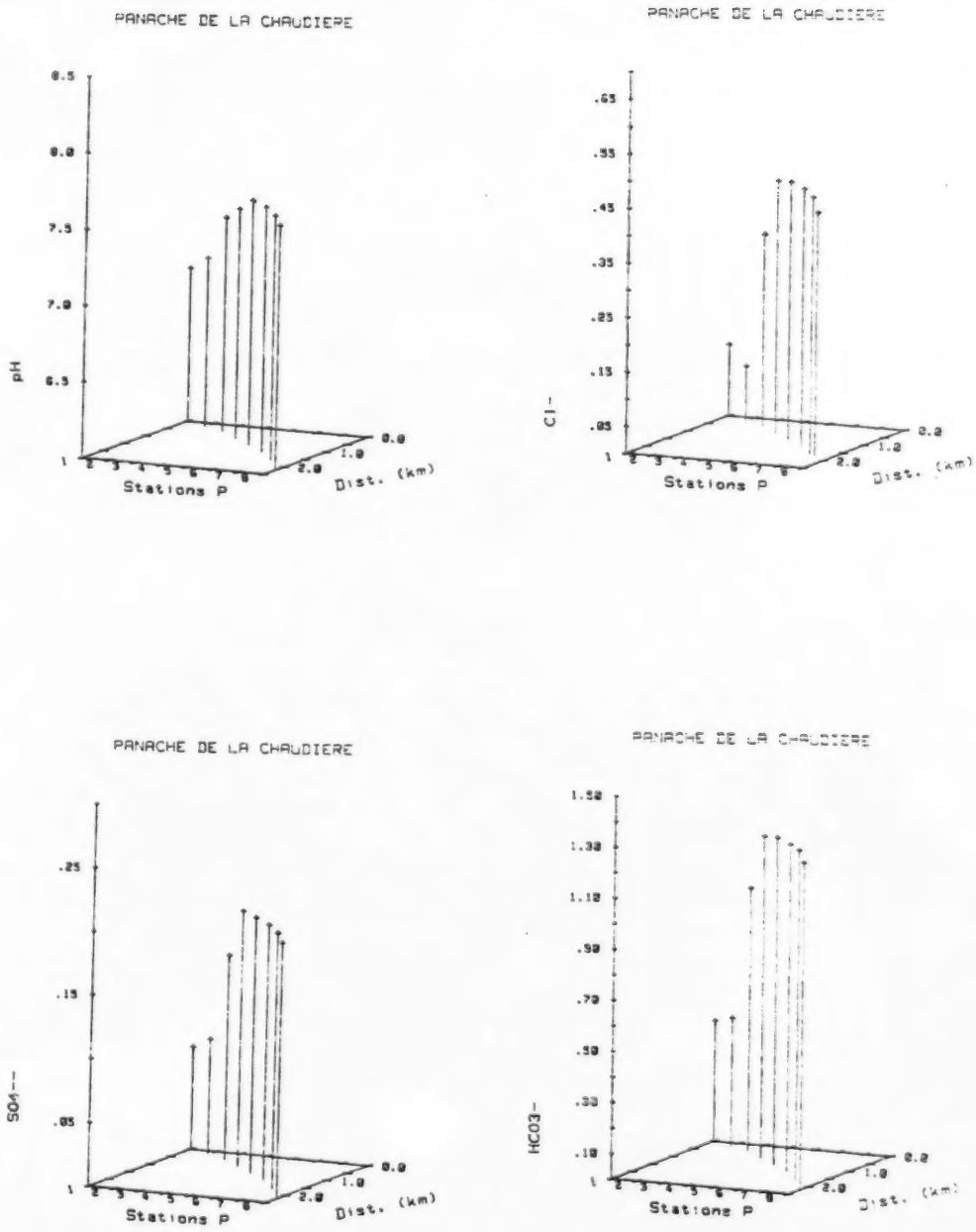


Figure 3b. Panache de la Chaudière - pH et concentrations (mmol.L^{-1}) en Cl^-, SO_4^{2-} et alcalinité totale à chaque station - variations avec la distance de l'embouchure de la Chaudière.

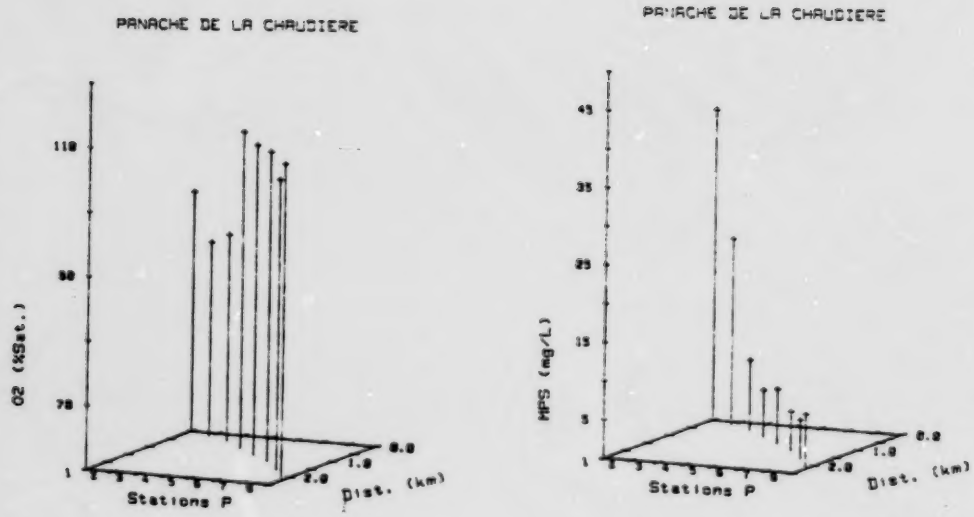


Figure 3c. Panache de la Chaudière - saturation en oxygène dissous et concentration en matériel particulaire en suspension à chaque station - variations avec la distance de l'embouchure de la Chaudière.

2.1.3 Radiale nord-sud

Pour compléter l'étude horizontale et verticale de la masse d'eau dans la région de la station de contrôle, nous avons recueilli des échantillons d'eau sur une radiale (stations R1 à R4, figure 2); des prélèvements furent faits à 6 profondeurs pour chacune des stations. Le tableau 2 donne les coefficients de variation ($S/\bar{x} \cdot 100$) des paramètres mesurés à chaque station de la radiale. La dernière colonne indique cette variation pour l'ensemble des stations prises globalement. Ces résultats montrent que les coefficients de variation à chaque station sont plus faibles que sur l'ensemble de la radiale, il semble donc qu'une hétérogénéité existe entre les stations mais, pour chacune des stations prises individuellement, on n'observe pas d'hétérogénéité avec la profondeur. D'ailleurs, sur l'ensemble de la radiale, la seule corrélation significative ($p = 0,05$) avec la profondeur est observée pour l'oxygène dissous (figure 4).

A l'exception de l'oxygène dissous, on observe une corrélation linéaire entre la position par rapport aux rives et les paramètres mesurés (figures 5a, 5b et 5c). Ainsi, l'eau du côté de la rive sud du Saint-Laurent (stations R3 et R4), à la hauteur de Québec, semble plus concentrée en sels que celle du côté de la rive nord (stations R1 et R2); de plus l'eau semble être un peu plus oxygénée près des rives.

Nous avons calculé (tableau 3) quelques rapports ioniques pour Mg^{2+} et Ca^{2+}. Les coefficients de variation de ces rapports ioniques sont inférieurs à 3% pour l'ensemble de la radiale. Une analyse de la variance effectuée sur ces mêmes rapports ioniques permet de dégager l'existence de rapports ioniques significativement différents, au niveau 0,05, d'une station à l'autre dans le cas de Mg^{2+}/HCO_3^- et Ca^{2+}/SO_4^{2-}. Par contre, il n'existe pas de corrélation linéaire significative (au niveau 0,05) entre la position par rapport aux rives et ces mêmes rapports ioniques.

Ces dernières observations couplées aux précédentes permettent de déceler la présence de types d'eau aux caractéristiques chimiques différentes d'origines probablement différentes d'une rive à l'autre du Saint-Laurent. Cependant, compte tenu de l'ordre de grandeur des variations observées (tableau 2) et du fait que nous sommes à la limite de résultats statistiquement significatifs, nous croyons pouvoir considérer le mélange comme homogène sans introduire d'erreur importante.

2.1.4 Station fixe

A la station fixe (figure 2), nous avons étudié la variation de la concentration des principaux constituants en fonction des diverses phases de la marée. Pour ce faire, à chaque heure, pendant 25 heures, nous avons prélevé des échantillons d'eau à 3 profondeurs. Le tableau 4 montre les coefficients de variation et les limites inférieures et supérieures des concentrations que l'on a pu observer pour chaque élément au cours de ces 25 heures, en surface, à mi-profondeur et en profondeur.

Sauf pour O_2 dissous et K^+ des échantillons de surface, les coefficients de variation sont toujours inférieurs ou égaux à 3%. De plus, que ce soit en surface, à mi-profondeur ou encore près du fond, la variation relative reste la même pour chaque élément.

Dans le but d'étudier l'éventualité d'une influence marine, nous avons observé la variation des chlorures. Nous avons pu dégager, par autocorrélation et analyse harmonique (tableaux 5 et 6), des périodes d'oscillations de 6 et 12 heures. Ces mêmes périodes d'oscillations ont été mises en évidence par

Tableau 2. Radiale nord-sud - coefficients de variation (%).

	STATIONS				ENSEMBLE DE LA RADIALE
	R1	R2	R3	R4	
Na^+	-	-	-	-	-
K^+	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	2	1	2	1	5
Ca^{2+}	1	1	2	1	4
pH	1	1	1	0	2
Cl^-	2	1	1	1	4
SO_4^{2-}	0	0	3	2	5
HCO_3^-	3	1	1	1	4
O_2 (% S)	1	4	2	1	3
NPS	-	-	-	-	-

-: L'étendue des données est < que l'erreur expérimentale.

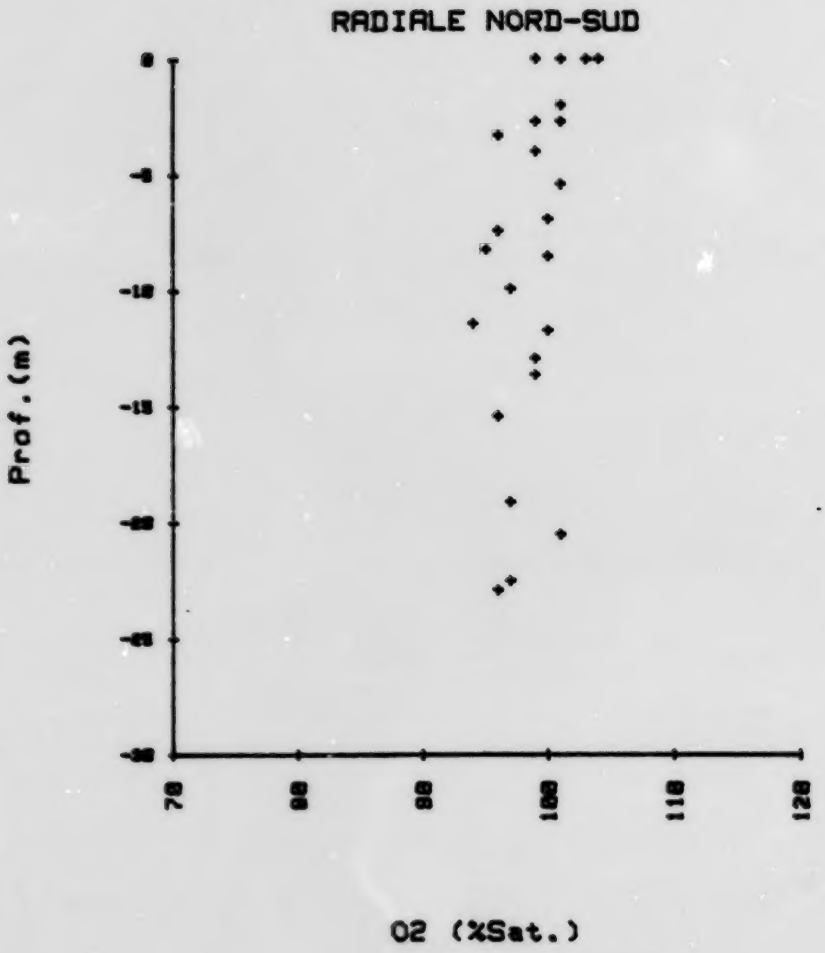
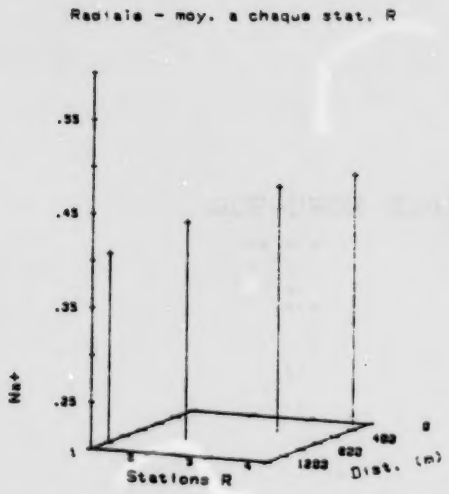
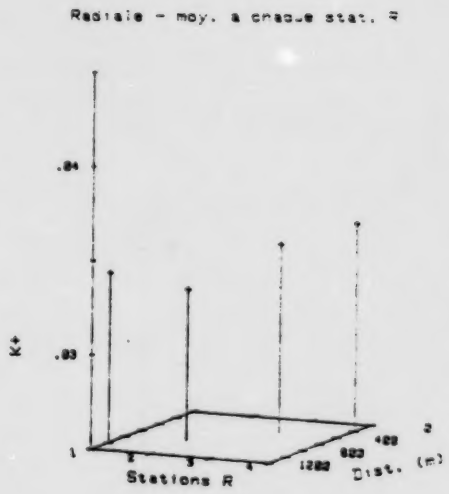
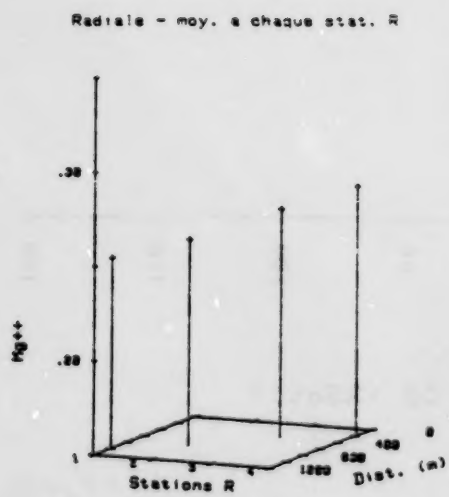


Figure 4. Radiale nord-sud - relation % saturation en oxygène et profondeur.







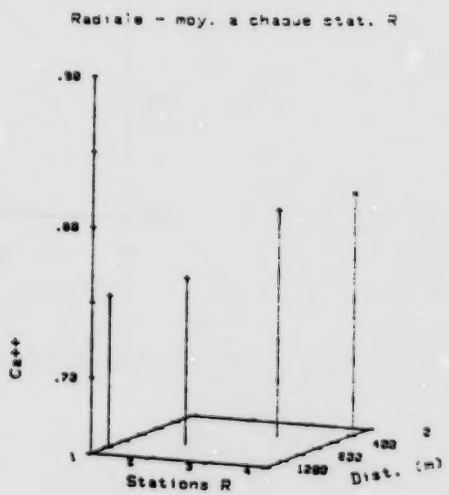


Figure 5a. Radiale nord-sud - concentration moyenne (mmol.L^{-1}) en Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} et Ca^{2+} à chaque station - variations avec la distance de la rive sud du Saint-Laurent.

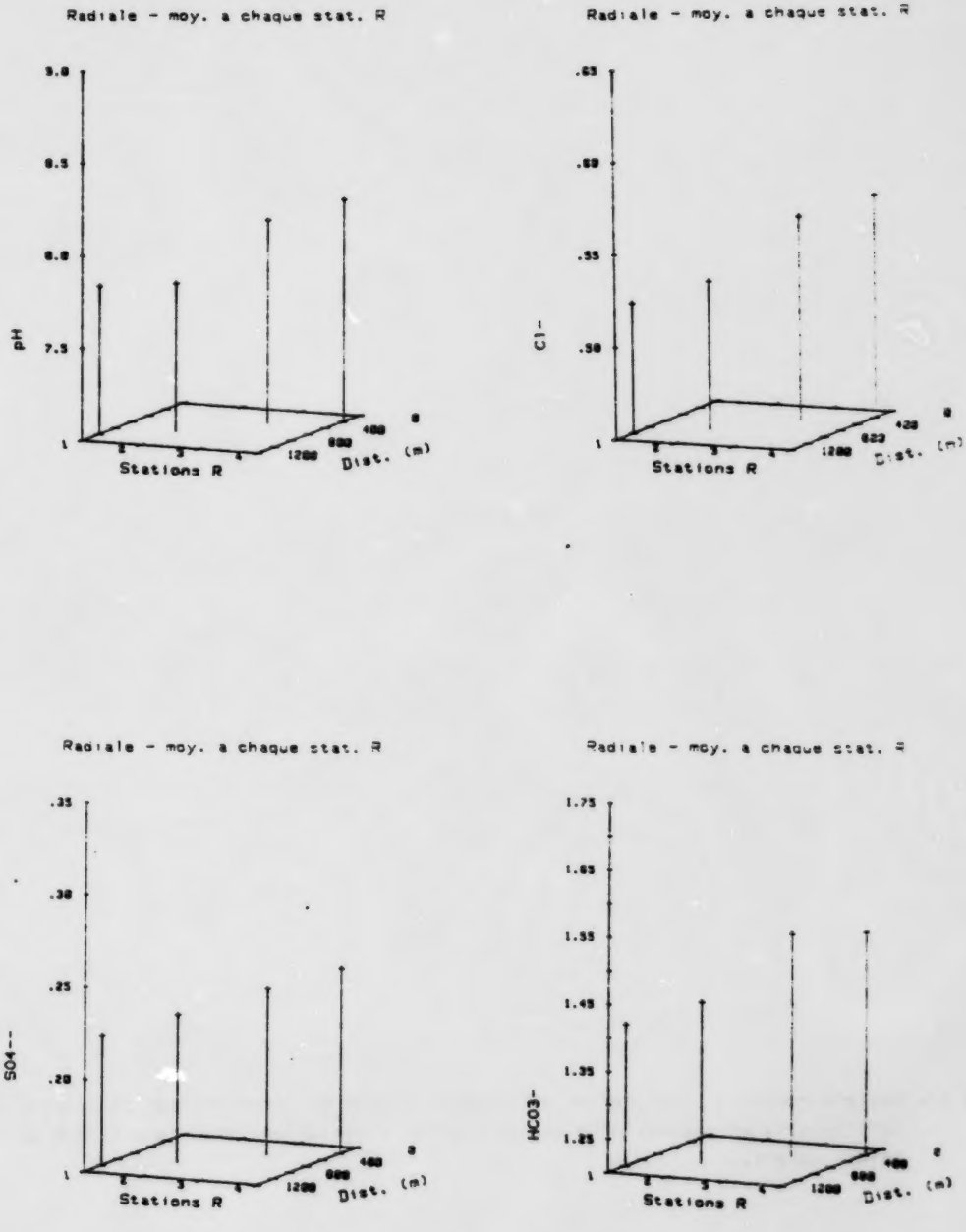


Figure 5b. Radiale nord-sud - pH moyen et concentration moyenne (mmol.L^{-1}) en Cl^-, SO_4^{2-} et alcalinité totale à chaque station - variations avec la distance de la rive sud du Saint-Laurent.

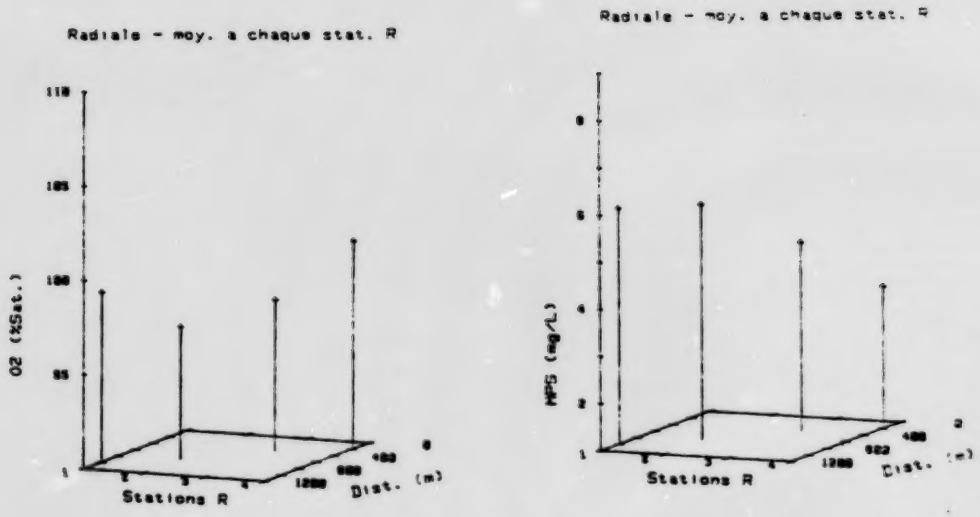


Figure 5c. Radiale nord-sud - saturation en oxygène moyenne et concentration moyenne en matériel particulaire en suspension à chaque station - variations avec la distance de la rive sud du Saint-Laurent.

Tableau 3. Radiale nord-sud - Mg^{2+} et Ca^{2+}, rapports molaires.

numérateur / dénominateur	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Cl^-	0,48-0,50	1,42-1,44
SO_4^{2-}	1,12-1,14	3,23-3,42
HCO_3^-	0,177-0,184	0,52-0,53

Tableau 4. Station fixe - coefficients de variation - concentrations minimales et maximales.

	SURFACE 0 - 10 m		MI-PROFONDEUR > 10 - 20 m		PROFONDEUR > 20 m	
	Coeff. Var. (%)	MIN - MAX	Coeff. Var. (%)	MIN - MAX	Coeff. Var. (%)	MIN - MAX
Na^+	-*	0,40-0,47**	-	0,40-0,45	-	0,40-0,43
K^+	4	0,032-0,039	-	0,034-0,037	-	0,034-0,036
Mg^{2+}	2	0,242-0,261	2	0,244-0,263	2	0,248-0,261
Ca^{2+}	2	0,74-0,81	2	0,75-0,82	2	0,73-0,80
pH	2	7,4 - 7,9	2	7,5 - 7,9	2	7,5 - 7,9
Cl^-	3	0,50-0,55	2	0,51-0,54	2	0,51-0,54
SO_4^{2-}	3	0,21-0,24	-	0,22-0,23	-	0,22-0,24
HCO_3^-	2	1,35-1,46	2	1,37-1,46	-	1,37-1,44
O_2	6	0,26-0,34	6	0,27-0,34	6	0,27-0,34
O_2 (% sat.)	7	92 - 121	6	95 - 119	6	94 - 119
MPS ($mg.L^{-1}$)	-	2 - 8	-	5 - 7	-	4 - 7

* -: L'étendue des données est plus petite que l'erreur expérimentale.

**: Les concentrations sont en $mmol.L^{-1}$.

Tableau 5. Station fixe - chlorure: autocorrélation.

PAS	CORRÉLATION	DEGRÉS DE LIBERTÉ	SIGNIFICATIVITÉ À 90%
0	1.00	24	-
1	0,19	23	-
2	-0,26	22	-
3	-0,21	21	-
4	0,24	20	-
5	-0,29	19	-
6	-0,48	18	*
7	-0,11	17	-
8	-0,10	16	-
9	-0,39	15	-
10	-0,13	14	-
11	0,58	13	*
12	0,31	12	-
13	0,27	11	-

-: < 90%
*: > 90%

Tableau 6. Station fixe - chlorure: analyse harmonique.

HARMONIQUE	PÉRIODE	% *	% CUMULÉ
1	26,0	1,7	1,7
2	13,0	32,7	34,4
3	8,7	1,4	35,8
4	6,5	11,7	47,5
5	5,2	0,9	48,3
6	4,3	2,9	51,2
7	3,7	32,0	83,2

*: Fraction de la variance de la série qui est expliquée par l'existence d'une période donnée.

corrélation croisée, test dans lequel on a observé une corrélation inverse entre la vitesse des courants et les concentrations en chlorure (tableau 7). Ainsi, quoique très faible, l'influence marine à notre station existe. Nous avons minimisé cet effet, lors de notre échantillonnage régulier, en prélevant l'eau 4 heures après l'étale de marée haute (figure 6), au moment où l'écoulement aval est maximum, nous assurant ainsi d'un échantillon le plus représentatif possible de l'eau douce du Saint- Laurent.

2.1.5 Conclusions

Pour avoir une bonne évaluation de la composition chimique des eaux douces du Saint-Laurent près de la ville de Québec, nous devions tenir compte de l'homogénéité du mélange, de l'intégration des tributaires et de la limitation de l'influence marine. Le rétrécissement du fleuve à la hauteur de Québec, le jeu des marées et le renversement des courants sont les facteurs qui ont prévalu dans le choix de la région de la station de contrôle. Les résultats précédents viennent confirmer ce choix et permettent de conclure que la station de contrôle est représentative de la composition moyenne des eaux du Saint-Laurent devant Québec.

2.2 VARIATIONS SAISONNIÈRES

2.2.1 Variations des ions dissous et du matériel en suspension

Entre août 1981 et septembre 1983 nous avons prélevé deux fois par mois des échantillons d'eau dans le Saint-Laurent, à la station de contrôle (figure 2). Le tableau 8 donne les concentrations moyennes, minimales et maximales et les coefficients de variation pour les 10 paramètres mesurés lors de cette période.

Rangés d'après leurs concentrations moyennes exprimées en $mmol.L^{-1}$ d'équivalents, nous obtenons pour les cations $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ et pour les anions $HCO_3^{-} > Cl^{-} > SO_4^{2-}$. Les concentrations moyennes se rapprochent de celles déjà publiées (Livingstone, 1963; Pelletier et Lebel, 1980; Subramanian et d'Anglejan, 1976; Yeats et Bewers, 1982). Ainsi, comme 98% des eaux de surface dans le monde, les eaux douces du fleuve Saint-Laurent actuel sont caractéristiques d'une eau bicarbonatée calcique. Selon la classification proposée par Gibbs (1970), ces eaux appartiennent au sous-groupe chloruré-magnésien, 15% des eaux de surface sur une base mondiale, lequel est principalement associé aux bassins sédimentaires (Meybeck, 1981).

Le fleuve Saint-Laurent draine un bassin d'environ $1,2 \times 10^6$ km^2 composé en grande partie de roches cristallines du Bouclier canadien. La couverture superficielle d'une grande partie de la région en bordure des Grands lacs et du fleuve Saint-Laurent est composée de matériel sédimentaire. Ces matériaux sont des sédiments de la mer de Champlain qui ont été déposés durant l'invasion marine de la vallée, qui a suivi le recul des glaciers continentaux qui avaient pénétré dans cette région au cours de la période glaciaire. Ces sédiments finement granulés sont beaucoup plus susceptibles à l'érosion mécanique et au transport que les roches résistantes du Bouclier canadien (Yeats et Bewers, 1982).

Les figures 7a, 7b, 7c et 7d montrent l'abondance des différents paramètres étudiés en fonction des saisons; le tableau 9 en fait un résumé.

Les ions dissous varient tous de la même façon au cours des saisons: les concentrations sont presque constantes toute l'année sauf au printemps, où par contre, on observe une diminution significative de la concentration de chacun des ions.

Tableau 7. Station fixe - chlorure et vitesse des courants: corrélation croisée.

PAS ‡	CORRÉLATION	DEGRÉS DE LIBERTÉ	SIGNIFICATIVITÉ À 90%	SIGNIFICATIVITÉ À 95%
-13	-0,38	11	-	-
-12	-0,60	12	*	**
-11	-0,53	13	*	**
-10	-0,28	14	-	-
-9	-0,21	15	-	-
-8	0,26	16	-	-
-7	0,55	17	*	**
-6	0,57	18	*	**
-5	0,15	19	-	-
-4	0,04	20	-	-
-3	0,22	21	-	-
-2	0,18	22	-	-
-1	-0,13	23	-	-
0	-0,37	24	*	-
1	-0,44	23	*	**
2	-0,40	22	*	**
3	-0,21	21	-	-
4	0,17	20	-	-
5	0,43	19	*	**
6	0,29	18	-	-
7	0,13	17	-	-
8	0,23	16	-	-
9	0,45	15	*	-
10	0,18	14	-	-
11	0,03	13	-	-
12	-0,27	12	-	-
13	-0,36	11	-	-

-: < 90% et/ou < 95%
*: > 90%
**: > 95%
‡: pas "-"veut dire que la variable chlorure devance la variable vitesse des courants.
pas "+" veut dire que la variable vitesse des courants devance la variable chlorure.

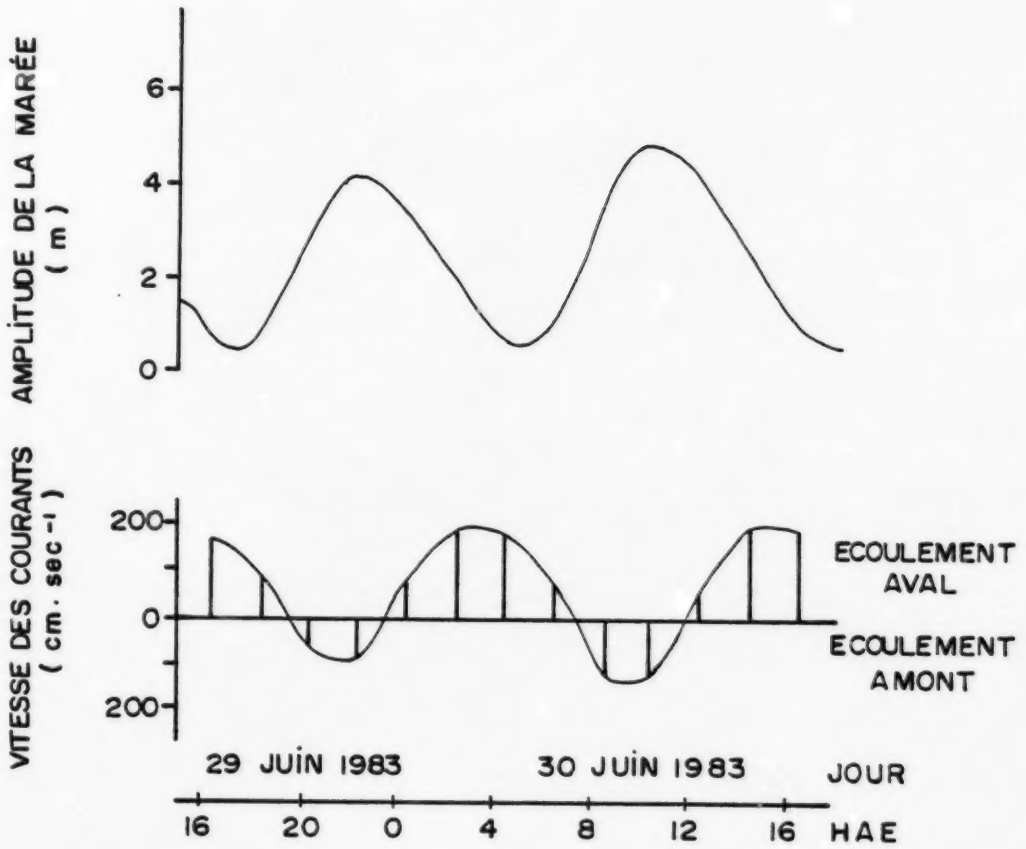


Figure 6. Station fixe - caractéristiques de la marée - vitesse et direction du courant.

Tableau 8. Station de contrôle - concentrations moyennes, minimales et maximales - coefficients de variation.

	CONC. MOYENNE*	CONC. MINIMALE	CONC. MAXIMALE	COEFF. DE VARIATION**
Na^+	0,45	0,21	0,57	18
K^+	0,038	0,025	0,050	11
Mg^{2+}	0,259	0,125	0,298	15
Ca^{2+}	0,73	0,38	0,84	13
pH	7,8	7,4	8,0	2
Cl^-	0,58	0,33	0,89	18
SO_4^{2-}	0,24	0,12	0,29	15
HCO_3^-	1,32	0,31	1,56	17
Σ cations***	2,47	1,25	2,84	14
Σ anions	2,38	1,16	2,78	14
Σ anions/Σ cations	0,96	0,91	0,99	2
O_2	0,33	0,21	0,43	19
O_2 % Sat.	91	75	105	8
M.P.S.	10****	3	29	25****
Débit	12 800	9 800	19 200	21
Température de l'eau	10,0	0,2	23,0	78

*: Concentrations en $mmol.L^{-1}$ sauf pH (unités de pH), O_2% sat. ([concentration O_2 mesurée/concentration O_2 à saturation].100), matériel particulaire en suspension M.P.S. ($mg.L^{-1}$), température (°C), débit ($m^3.sec^{-1}$).

**: Coefficients de variation en %.

***: Somme cations et somme anions, concentrations en $mmol.L^{-1}$ d'équivalents.

****: Calculé à partir des données de concentration de M.P.S. exprimées sous forme logarithmique.

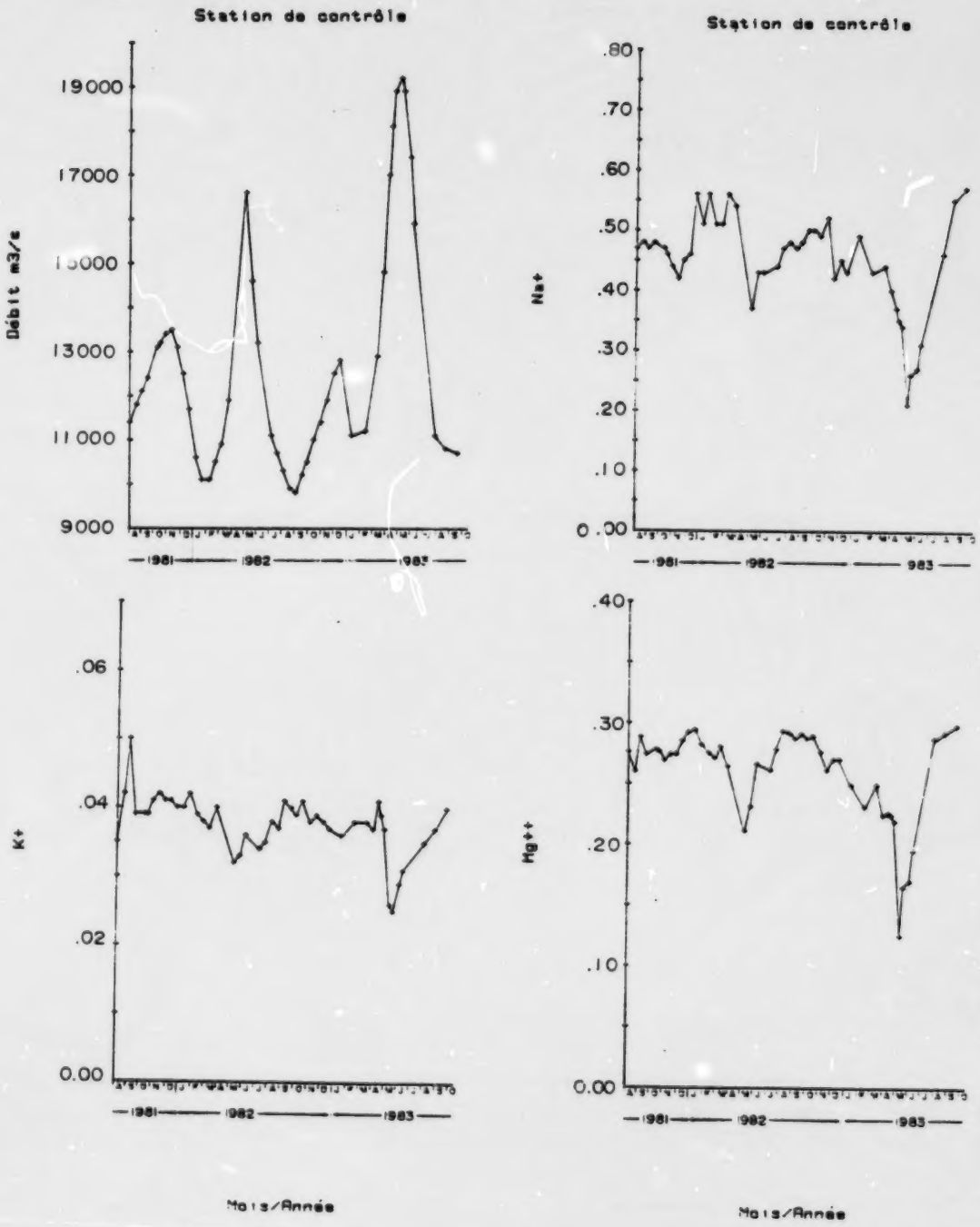


Figure 7a. Station de contrôle - variations saisonnières du débit et des concentrations ($mmol.L^{-1}$) en Na^+, K^+ et Mg^{2+}.

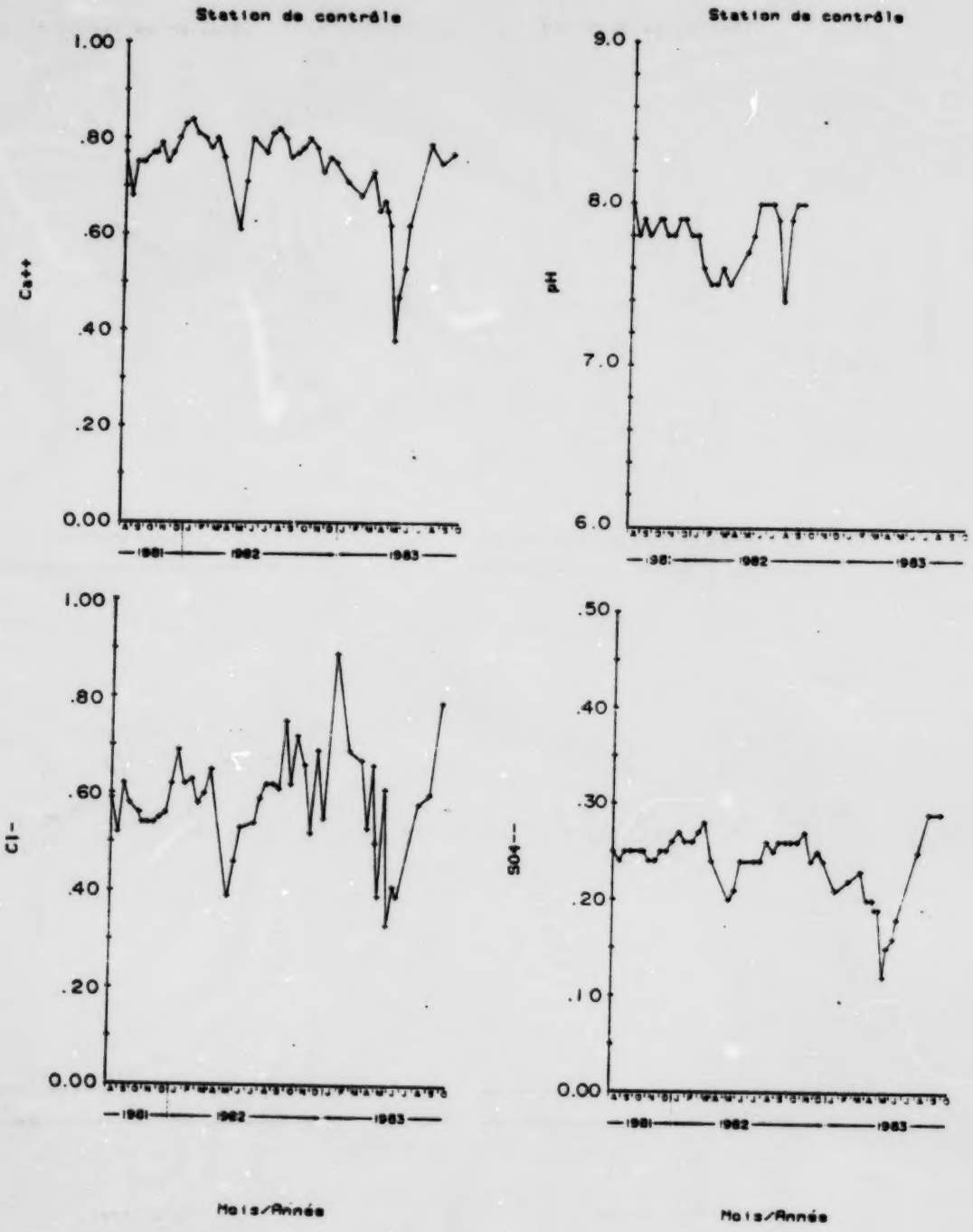


Figure 7b. Station de contrôle - variations saisonnières du pH et des concentrations ($mmol.L^{-1}$) en Ca^{2+}, Cl^{-} et SO_4^{2-}.

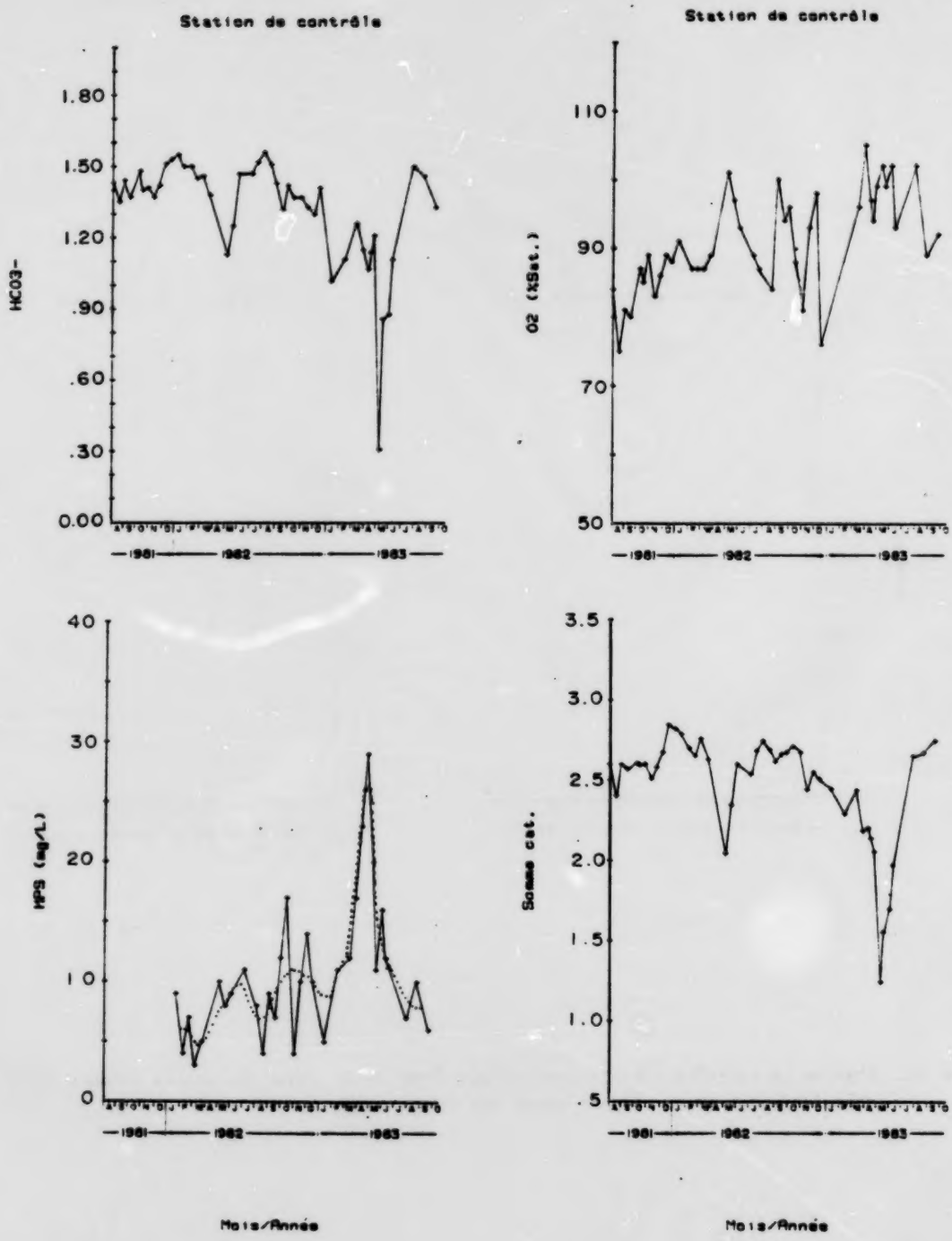


Figure 7c. Station de contrôle - variations saisonnières de l'alcalinité (mmol.L^{-1} HCO_3^-), de la saturation en O_2 dissous (%), de la concentration en matériel particulaire en suspension et de la somme des cations majeurs (mmol.L^{-1} d'équivalents).

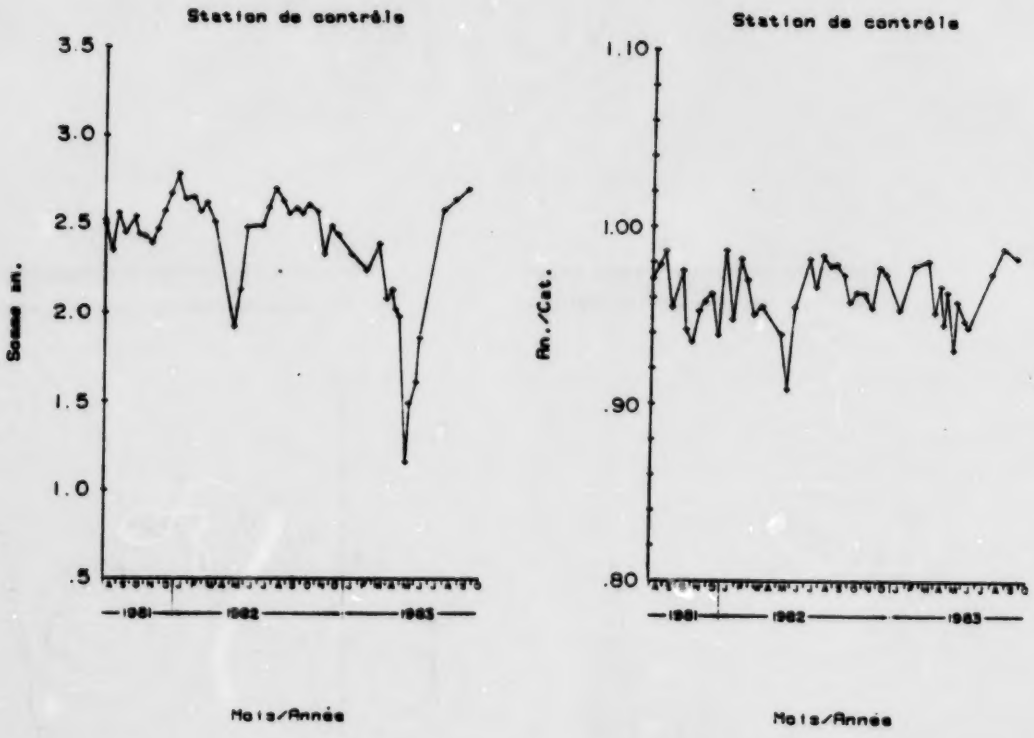


Figure 7d. Station de contrôle - variations saisonnières de la somme des anions majeurs (mmol.L^{-1} d'équivalents) et du rapport somme des anions/somme des cations.

Tableau 9. Station de contrôle - variations saisonnières.

	ETE, AUTOMNE ET HIVER*	PRINTEMPS
Na^+	0,4-0,55	0,2-0,35
K^+	0,035-0,045	0,02-0,03
Mg^{2+}	0,25-0,3	0,1-0,2
Ca^{2+}	0,7-0,8	0,4-0,6
Cl^-	0,5-0,7	0,3-0,4
SO_4^{2-}	0,25-0,3	0,1-0,2
HCO_3^-	1,3-1,6	0,3-1,1

*: concentrations en $mmol.L^{-1}$.

Il est à remarquer que les observations de la deuxième année de l'étude mettent en évidence les mêmes variations que celles mesurées durant la première année. Aussi, contrairement à Yeats et Bewers (1982), nous observons que les chlorures varient suivant la saison; cependant, à l'instar de ces auteurs, nous ne détectons pas de variabilité temporelle pour le pH qui oscille toujours autour de 7,8. La concentration de l'oxygène dissous est quant à elle près de la saturation dans tous les échantillions.

Contrairement aux observations précédentes sur les ions dissous, on distingue au printemps un maximum dans les concentrations de matériel particulaire en suspension qui s'élèvent jusqu'à 30 $mg.L^{-1}$. Le reste de l'année, les concentrations varient peu; en été, elles s'abaissent à environ 5 à 10 $mg.L^{-1}$, en automne elles semblent remonter à près de 10 à 15 $mg.L^{-1}$ pour finalement revenir à un niveau semblable au niveau estival au cours de l'hiver (figure 7c).

Frenette et Verrette (1976) ont souligné la très forte quantité de sédiments transportés en période de crue tant par les tributaires que par le Saint-Laurent lui-même; ils ont noté cependant que l'érosion du lit du Saint-Laurent contribue très peu à la charge solide en suspension. Il semble donc que la charge printanière proviendrait surtout des tributaires et de l'érosion de leurs lits. Pour Frenette et Verrette (1976), il est probable qu'une partie des solides en suspension (ceux de plus grande taille) sédimentent progressivement dans le lac Saint-Pierre pour se mouvoir continuellement, ou de façon intermittente avec les crues, sur les fonds jusqu'à l'exutoire pour être ensuite remis en suspension avec l'accélération des courants. Ceci peut contribuer à la plus grande charge particulaire du Saint-Laurent au printemps devant Québec.

On observe donc une élévation de la concentration du matériel particulaire en suspension au printemps et possiblement une autre en automne. Quant au matériel dissous, les concentrations sont presque constantes toute l'année (somme des cations: 2,5 à 3 $mmol.L^{-1}$ d'équivalents), sauf une diminution au printemps (somme des cations: 1,2 à 2 $mmol.L^{-1}$ d'équivalents).

2.2.2 Bilan ionique

Dans le but de s'assurer que tous les ions majeurs ont été analysés, nous avons fait la somme des anions et celle des cations, assumant que l'eau est électriquement neutre. La somme des anions et la somme des cations doit s'équilibrer si l'analyse est complète et précise. Le tableau 8 montre que le rapport Σ anions/Σ cations se situe entre 0,91 et 0,99, indiquant de petits écarts qui se situent en-deçà des incertitudes analytiques.

2.2.3 Proportions ioniques

La figure 8 donne la contribution de chaque anion à la charge ionique négative totale et la contribution de chaque cation à la charge ionique positive totale.

La contribution de chaque ion parmi les ions de même charge est restée relativement constante pour toute la période de l'étude - sauf en deux moments précis pour lesquels nous soupçonnons une erreur de manipulation; en conséquence nous ne voulons pas risquer d'interpréter les résultats obtenus à ces deux occasions. La contribution de Na^+ parmi les cations se situe entre 16 et 21%, celle de K^+ entre 1,3 et 2,1%, celle de Mg^{2+} entre 20 et 22% et celle de Ca^{2+} entre 56 et 63%. La contribution de Cl^- parmi les anions se situe typiquement entre 20 et 28%, celle SO_4^{2-} entre 18 et 22% et celle de HCO_3^- typiquement entre 50 et 58%.

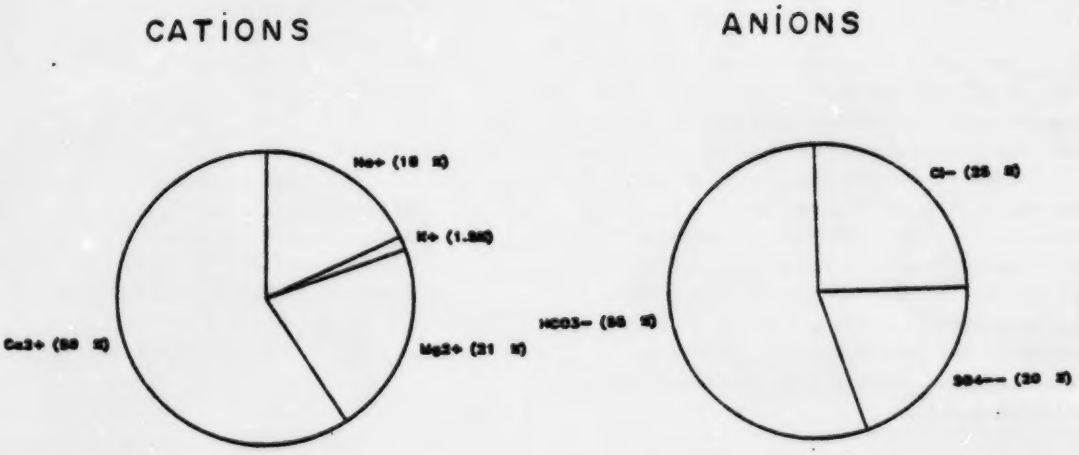


Figure 8. Station de contrôle - contribution moyenne de chaque ion parmi les ions de même charge. En % de la charge totale positive ou négative - les concentrations ont été préalablement transformées en mmol.L^{-1} d'équivalents.

2.2.4 Relations débit-concentration

Kempe (1982), dans une étude sur le Saint-Laurent à Cornwall, Ontario, montre que le fleuve à cet endroit n'a pas tout à fait perdu son caractère limnique.

McNeely (1979) mentionne que pour des eaux provenant de bassins versants dans des conditions naturelles d'écoulement, on a habituellement des coefficients élevés de corrélation entre les concentrations des principaux cations.

Bien que le débit du Saint-Laurent soit régularisé, une des particularités la plus frappante des variations saisonnières est que les plus basses concentrations en ions dissous se rencontrent au printemps lors du débit maximum du fleuve (figures 7a, 7b, 7c et 7d). Cossa et Tremblay (1983) et Subramanian (1974) attribuent cette relation à la dilution des eaux riches en ions sortant du lac Ontario par des eaux avec un contenu ionique plus faible provenant des principaux tributaires du Saint-Laurent (Outaouais et Saint-Maurice principalement).

Pour un débit donné, la proportion des tributaires n'est cependant pas toujours la même, il y aura donc une dilution plus ou moins prononcée suivant la saison. Les figures 9a et 9b montrent les relations débit-concentration observées pour les divers ions dissous, entre août 1981 et septembre 1983 dans le Saint-Laurent à Québec. Les ions dissous varient presque tous de la même façon avec le débit: leur concentration est quasi constante entre 10 000 et 12 000 $m^3.sec^{-1}$; de 12 500 à 16 000 $m^3.sec^{-1}$, on observe une dilution; de 16 000 à 18 500 $m^3.sec^{-1}$, on note une stabilisation de la dilution; finalement, à l'exception des chlorures pour lesquels il semble y avoir artefact, on note une importante dilution pour des débits plus élevés que 18 500 $m^3.sec^{-1}$.

2.2.5 Transport des ions dissous et du matériel en suspension

Le transport de matériel dissous et particulaire est donné par T = DC; où D est le débit de l'eau ($m^3.sec^{-1}$) et C, le contenu en matériel dissous ou particulaire ($mmol.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$).

Le tableau 10 donne le transport moyen, minimum et maximum des ions observés dans cette étude et du matériel particulaire en suspension. Ce tableau donne aussi les coefficients de variation pour ces données de transport. Les figures 10a, 10b et 10c montrent la variation saisonnière de ces mêmes paramètres.

Exprimées en termes de coefficients de variation, les amplitudes relatives des variations saisonnières du transport des ions dissous se situent entre 10 et 17%, avec les valeurs les plus faibles pour le Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} et SO_4^{2-} (10 à 12%) et les plus élevées pour K^+, Cl^- et HCO_3^- (16 et 17%).

Tous les ions dissous semblent présenter le même schème de transport en fonction des saisons. On distingue 2 périodes où les charges sont élevées et presque égales, l'automne et le printemps; durant ces périodes le fleuve transporte en moyenne près de 6 $kmol.sec^{-1}$ de Na^+, 0,5 $kmol.sec^{-1}$ de K^+, 3,5 $kmol.sec^{-1}$ de Mg^{2+}, 10,5 $kmol.sec^{-1}$ de Ca^{2+}, environ 8 $kmol.sec^{-1}$ de Cl^-, 3 $kmol.sec^{-1}$ de SO_4^{2-} et 18 $kmol.sec^{-1}$ de HCO_3^-. En hiver et en été les charges sont faibles et de même grandeur, on observe pour Na^+ des transports typiques de 3 $kmol.sec^{-1}$, pour K^+ 0,4 $kmol.sec^{-1}$, pour Mg^{2+} 3 $kmol.sec^{-1}$ et pour Ca^{2+} 8 $kmol.sec^{-1}$; le fleuve transporte durant ces deux saisons près de 6 $kmol.sec^{-1}$ de Cl^-, 2,5 $kmol.sec^{-1}$ de SO_4^{2-} et 12 à 15 $kmol.sec^{-1}$ de HCO_3^-.

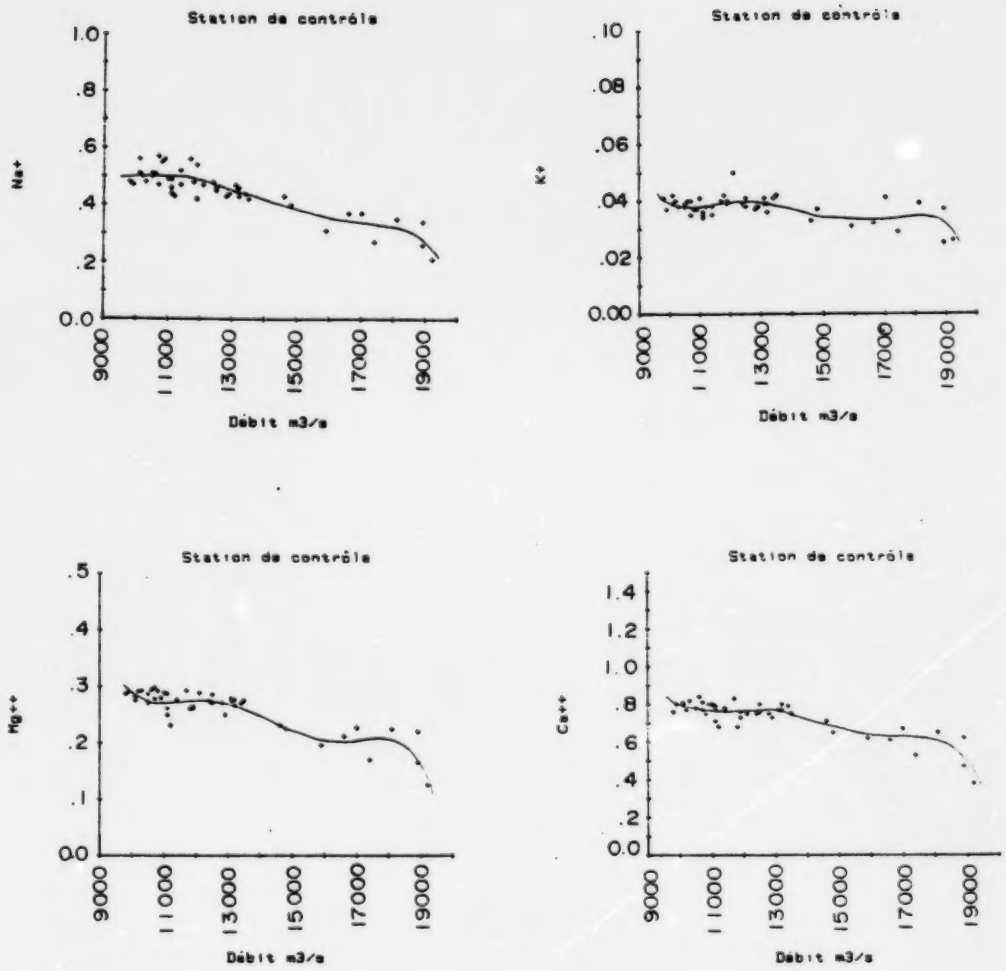


Figure 9a. Station de contrôle - variations des concentrations (mmol.L^{-1}) en Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} en fonction du débit.

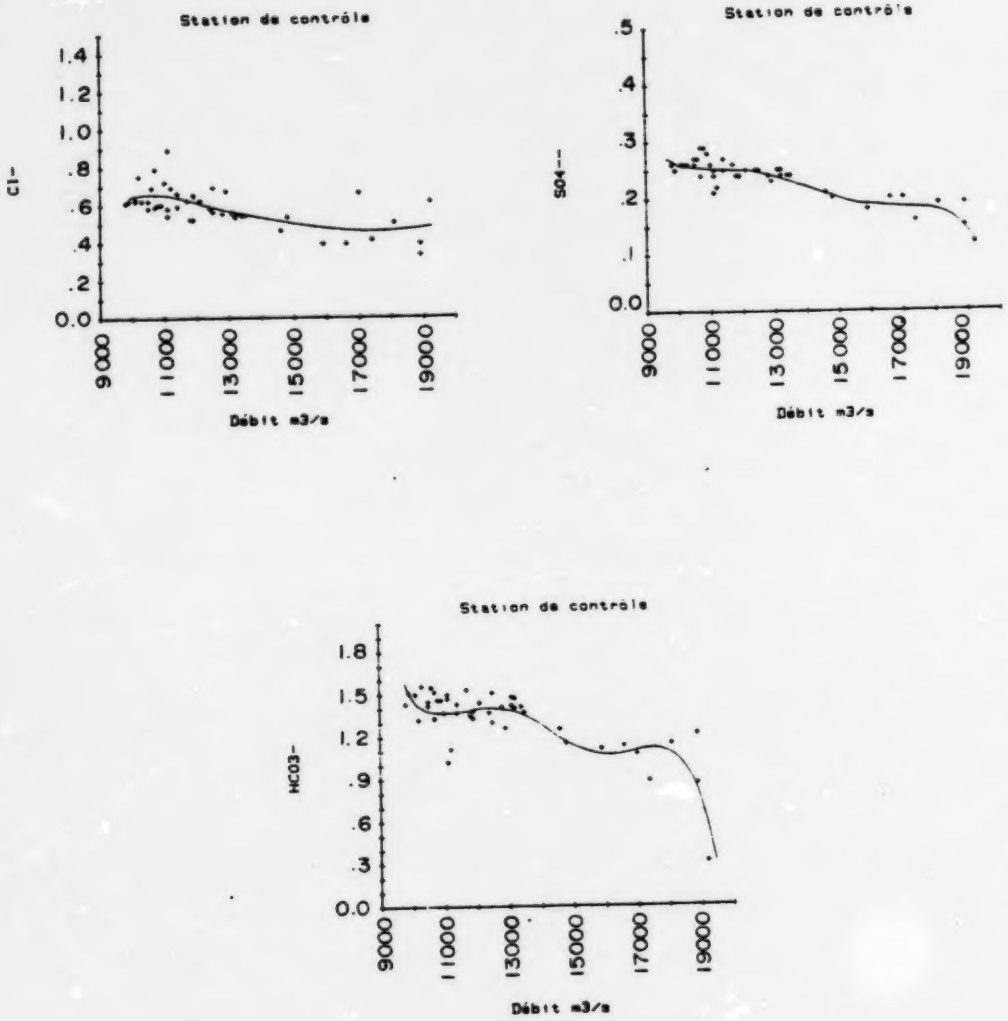


Figure 9b. Station de contrôle - variations des concentrations (mmol.L^{-1}) en Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- en fonction du débit.

Tableau 10. Station de contrôle - transport moyen, minimum et maximum - coefficients de variation.

	MOYENNE	MAXIMUM	MINIMUM	C.V. (%)
Transport* Na^+	5,6	6,6	4,0	10
Transport* K^+	0,48	0,71	0,37	17
Transport* Mg^{2+}	3,2	4,1	2,4	11
Transport* Ca^{2+}	9,1	11,8	7,3	12
Transport* Cl^-	7,3	11,7	6,0	17
Transport* SO_4^{2-}	2,9	3,6	2,3	10
Transport* HCO_3^-	16,4	22,9	6,0	16
Transport** cations	30,8	39,0	24,0	11
Transport*** M.P.S.	120	550	33	-

*: Transport en kmol.sec^{-1}.

**: Transport en kmol.sec^{-1} d'équivalents.

***: Transport en kg.sec^{-1}, la moyenne a été calculée à partir des données de transport de M.P.S. exprimées sous forme logarithmique.

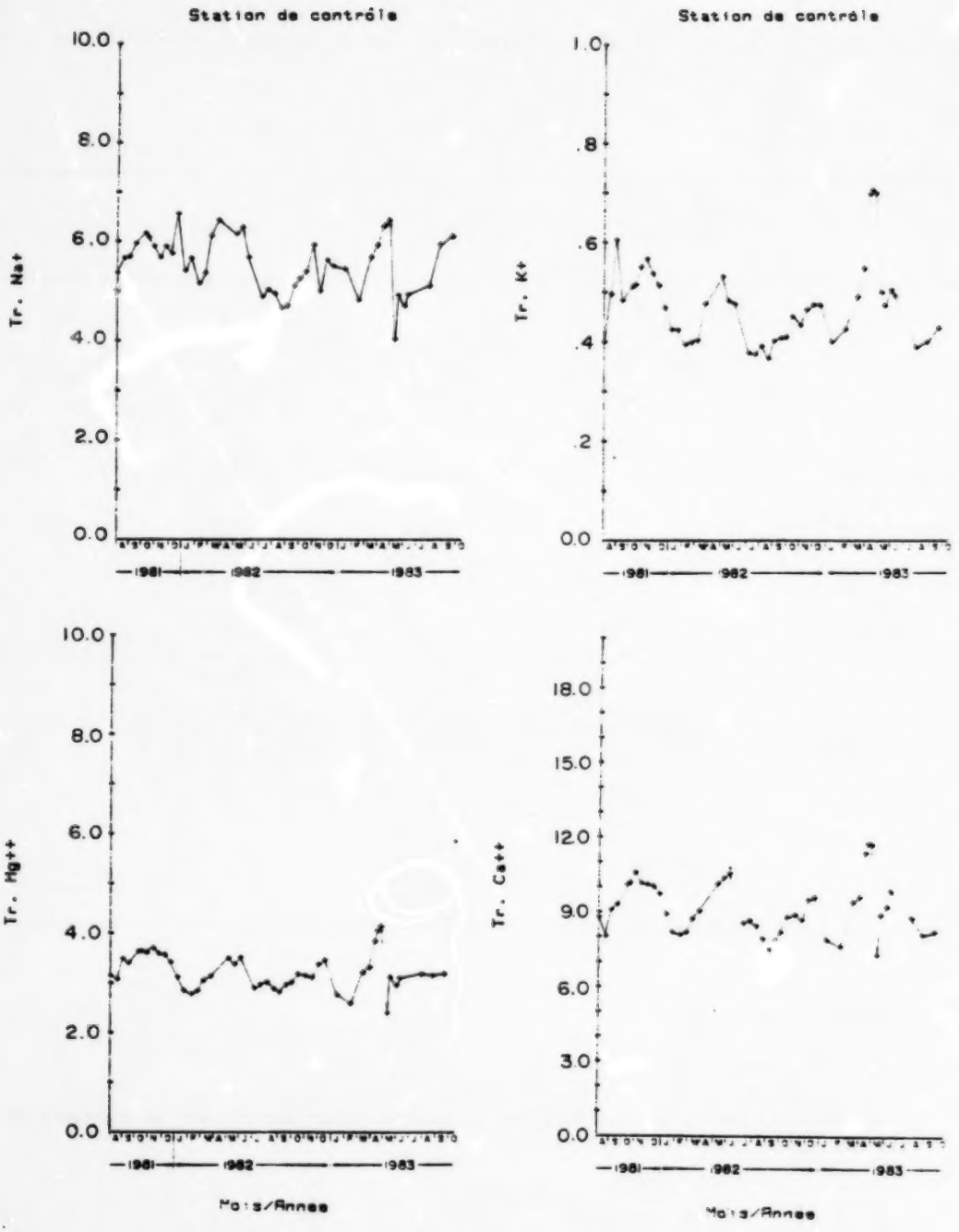


Figure 10a. Station de contrôle - variations saisonnières du transport (kmol.sec^{-1}) de Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}.

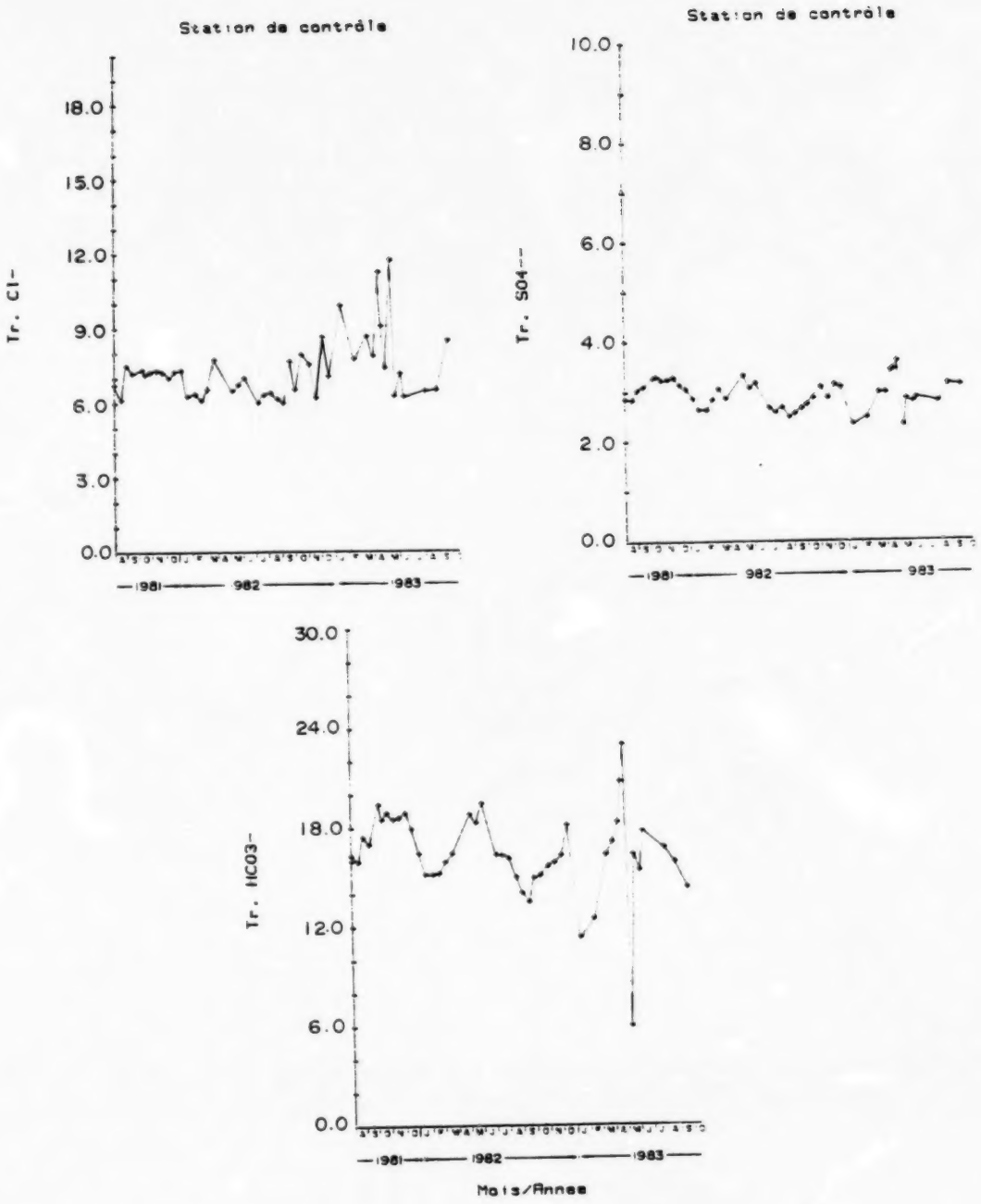


Figure 10b. Station de contrôle - variations saisonnières du transport (kmol.sec^{-1}) de Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^-.

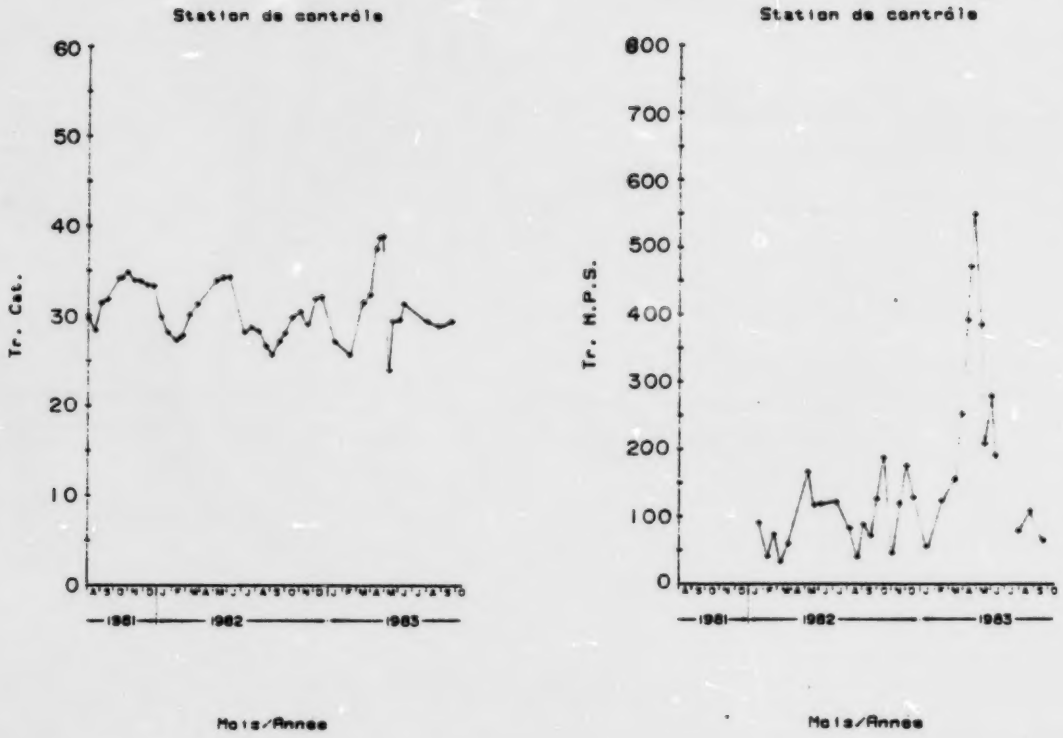


Figure 10c. Station de contrôle - variations saisonnières du transport des cations (kmol.sec^{-1} d'équivalents) et du matériel en suspension (kg.sec^{-1}).

D'une façon générale, comme le montre la figure 10C, le transport de solides en suspension exhibe des maxima au printemps et en automne, et des minima au cours de l'été et de l'hiver. Le transport du printemps, 130 à 560 $kg.sec^{-1}$, est cependant plus important que le transport automnal de sédiments en suspension, 50 à 180 $kg.sec^{-1}$; il est semblable en hiver et en été, 40 à 50 $kg.sec^{-1}$. L'intégration, entre le 17 septembre 1982 et le 20 septembre 1983, nous amène à une estimation de débits solides de l'ordre de $5,2 \times 10^9$ $kg.a^{-1}$, chiffre qui est proche des estimations précédentes de $3,9 \times 10^9$ $kg.a^{-1}$ de Loring et Nota (1973) et de $4,0 \times 10^9$ $kg.a^{-1}$ de Holeman (1968).

Bien que la concentration en matériel dissous, représenté par la somme des cations, montre une corrélation négative avec le débit, $r = -0,9$, le transport des cations varie dans le même sens que ce dernier $r = 0,5$. Le contrôle du transport de matériel dissous vient donc du débit de l'eau. Ceci n'est pas très étonnant puisque le débit a un coefficient de variation un peu plus élevé (21%) que celui de la concentration en matériel dissous (14%), tableau 8. Comme résultat, le transport ionique total augmente jusqu'à des débits de 13 500 $m^3.sec^{-1}$ (figure 11) puis, lorsque le débit du fleuve augmente encore, il tend en moyenne à se stabiliser traduisant probablement les effets combinés d'un temps de contact plus court entre l'eau et le terrain, et un apport proportionnel plus grand des tributaires de plus faible charge ionique.

De la relation inverse existant entre le débit et la concentration en ions dissous, résulte une variation saisonnière relativement faible du transport du matériel dissous (tableau 10). Cette stabilité relative durant les saisons a déjà été rapportée par Pelletier et Lebel (1979) pour les carbonates.

La concentration en matériel particulaire en suspension montrant une corrélation positive avec le débit, $r = 0,7$, cette même relation débit-concentration est à l'origine de la variation saisonnière marquée du transport des solides (figure 10c) dans le fleuve ($r = 0,8$ entre le transport des charges solides et le débit).

2.3 TENDANCES À LONG TERME

2.3.1 Variations dans les concentrations

Pour estimer l'apport global de polluants aux océans et pour faire les corrections appropriées pour la compréhension des processus naturels, il est nécessaire de connaître les tendances à long terme des propriétés des eaux des rivières majeures (Meybeck, 1981).

Janson et Sloterdijk (1982) ont publié des données brutes sur la composition en ions majeurs d'échantillons d'eau recueillis en surface depuis 1955, à diverses périodes de l'année, dans la région de Québec. Après avoir filtré ces données afin d'obtenir une série temporelle de fréquence constante, nous en avons fait des moyennes annuelles; à ces résultats nous avons inclus nos propres valeurs pour les 12 mois de l'année 1982.

Les figures 12a, 12b et 12c montrent les concentrations moyennes annuelles qui ont été mises en graphique en fonction du temps. Le tableau 11 en fait un résumé qui donne les concentrations moyennes annuelles minimales, maximales, la moyenne de ces concentrations entre 1955 et 1982, de même que les coefficients de variation relatifs à ces moyennes.

De façon à éviter un éventuel biais dû aux différences de débit, nous avons examiné certaines années de même débit moyen. Nous avons observé en particulier les années 1956, 1960, 1967, 1970, 1971, 1975, 1977 et 1982 pour lesquelles les débits annuels moyens sont dans la fourchette 12 000 ± 400 $m^3.sec^{-1}$. Le

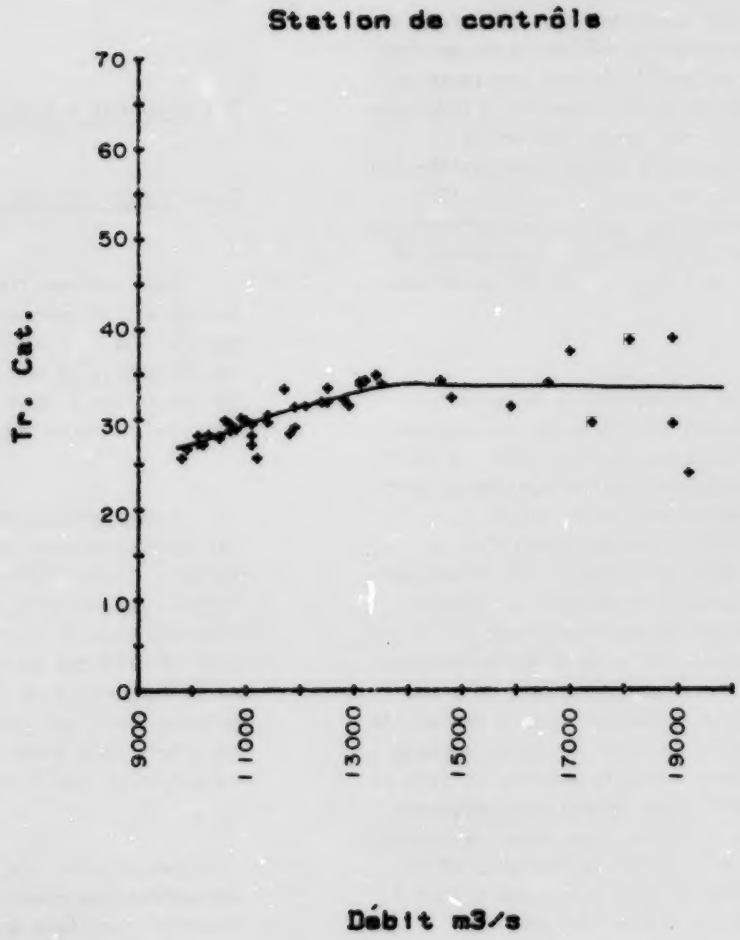


Figure 11. Station de contrôle - variations débit-transport des cations (kmol.sec^{-1} d'équivalents).

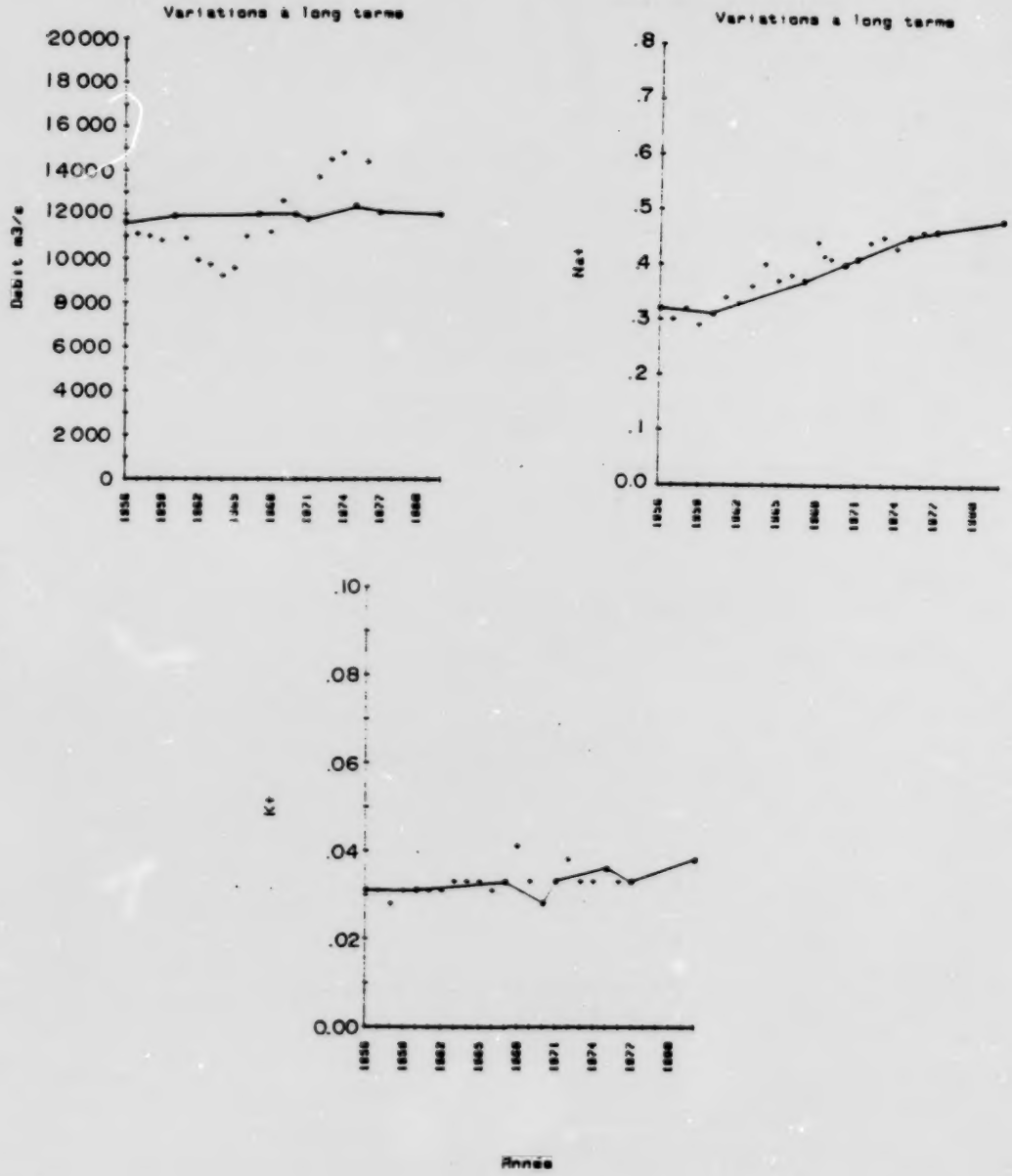


Figure 12a. Tendances à long-terme - variations du débit moyen annuel et des concentrations moyennes annuelles (mmol.L^{-1}) en Na^+ et K^+ en fonction du temps.

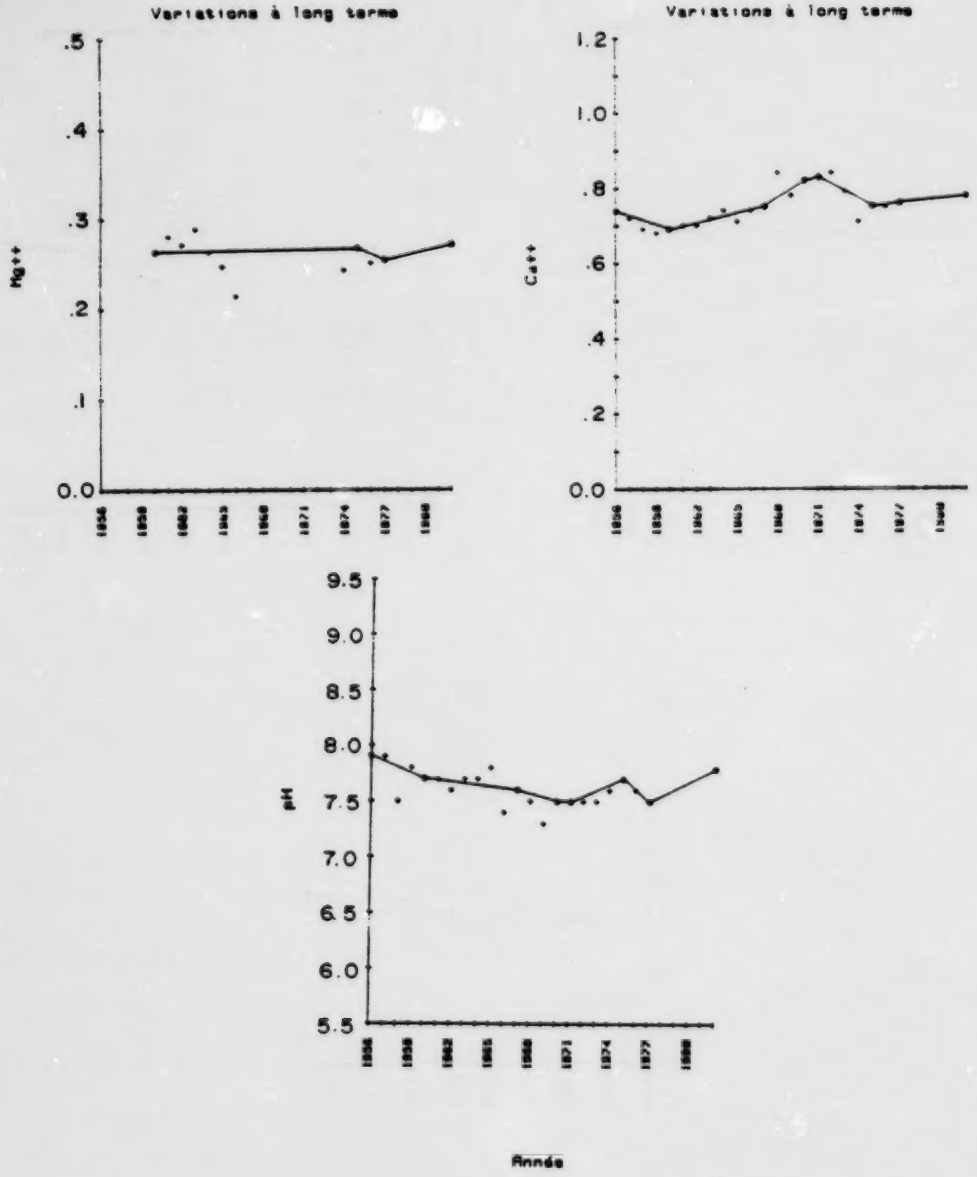


Figure 12b. Tendances à long terme - variations des concentrations moyennes annuelles en Mg^{2+} et Ca^{2+} ($mmol.L^{-1}$), et du pH moyen annuel en fonction du temps.

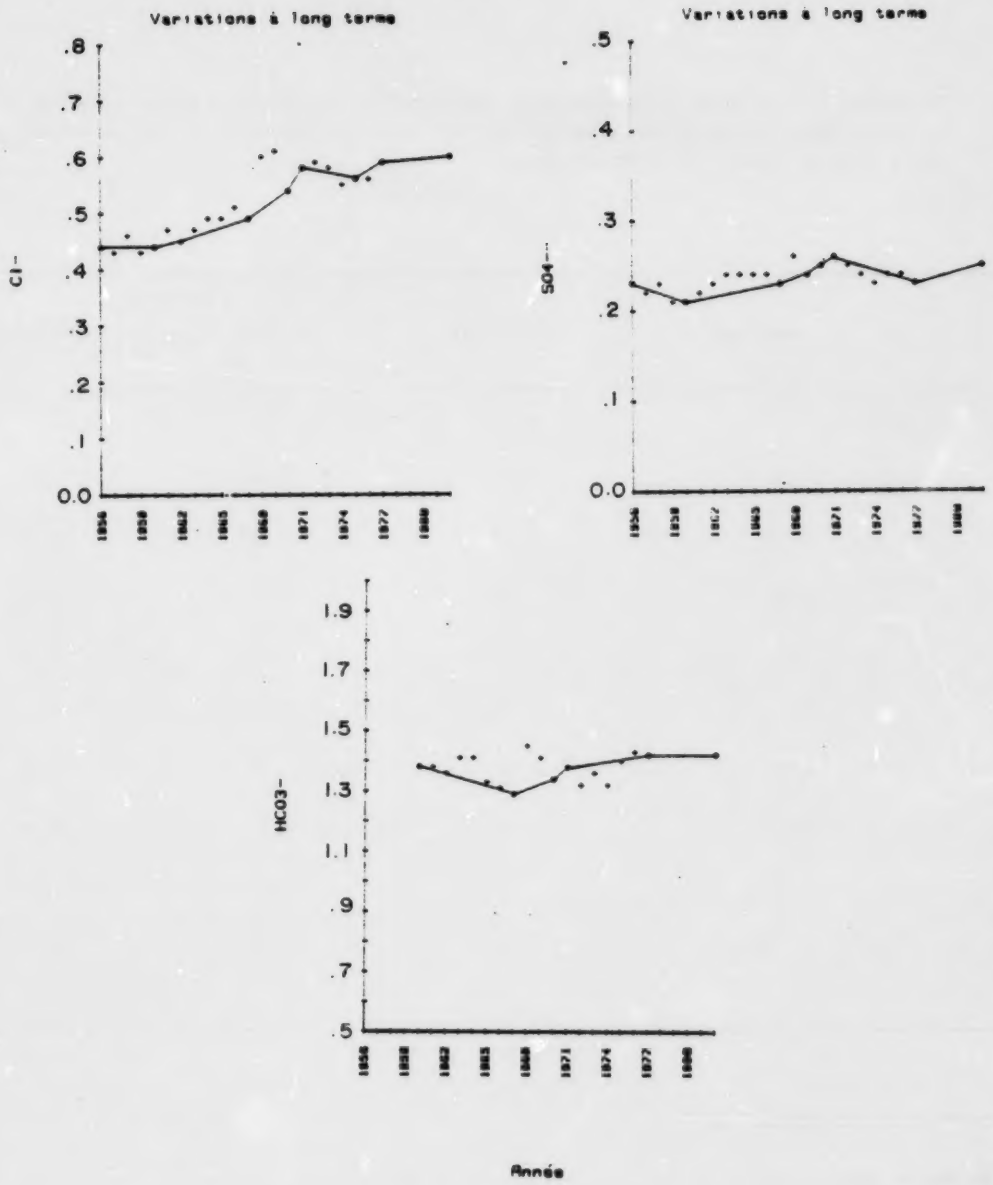


Figure 12c. Tendances à long terme - variations des concentrations moyennes annuelles (mmol.L^{-1}) en Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- en fonction du temps.

Tableau 11. Tendances à long terme - moyenne entre 1955 et 1982 des concentrations moyennes annuelles - coefficients de variation - concentrations moyennes annuelles minimales et maximales entre 1955 et 1982 - débit moyen annuel.

	MOYENNE*	C.V. (%)	MINIMUM	MAXIMUM
Na^+	0,39	15	0,29	0,48
K^+	0,033	9	0,028	0,041
Mg^{2+}	0,26	8	0,21	0,29
Ca^{2+}	0,75	7	0,68	0,84
pH**	7,6	2	7,3	7,9
Cl^-	0,52	12	0,43	0,61
SO_4^{2-}	0,24	6	0,21	0,26
HCO_3^-	1,37	3	1,29	1,45
Débit***	11 700	13	9 200	14 800

*: Concentrations en $mmol.L^{-1}$.

**: En unités de pH.

***: En $m^3.sec^{-1}$.

lac Ontario étant près de 19 fois plus concentré en ions majeurs dissous que son principal tributaire le Saint-Maurice (Cossa et Tremblay, 1983), il est important d'en connaître la proportion précise pour éviter le biais dû aux différences de proportion des divers types d'eau. Pour ces 8 années, nous ne connaissons malheureusement pas le pourcentage exact des eaux du lac Ontario que l'on retrouve dans le Saint-Laurent à la hauteur de Québec; une indication de cette proportion nous est cependant donnée par le rapport débit à Montréal/débit à Québec. Pour ces 8 années, ce rapport a été en moyenne de 0,71 avec un coefficient de variation de 3%. Il semble donc, compte tenu du faible coefficient de variation impliqué, que les 8 années de référence se comparent à la fois par leur même débit et par les proportions des divers types d'eau qui composent le Saint-Laurent pendant ces périodes.

Dans les figures 12a et 12c, les données pour les années pendant lesquelles le débit était de 12 000 $m^3.sec^{-1}$ mettent en évidence une nette tendance à l'augmentation des concentrations en sodium et en chlorure, passant de 0,31 $mmol.L^{-1}$ Na^+ et 0,44 $mmol.L^{-1}$ Cl^- au début des années 1960, à 0,48 $mmol.L^{-1}$ Na^+ et 0,60 $mmol.L^{-1}$ Cl^- au début des années 1980. Cette association sodium et chlorure ressort également de la forte corrélation entre les concentrations de chaque ion, $r = 0,93$. On peut également noter un léger fléchissement des pentes depuis le milieu des années 1970, confirmant l'approche de l'état stationnaire dans la concentration en chlorure notée par Sonzogni et al. (1983) dans le lac Ontario, et suggérant de même pour le sodium. Weller et Chawla (1969) ont déjà observé une tendance à l'augmentation similaire débutant au commencement du siècle présent pour le sodium, le chlorure, le sulfate et le calcium dans le lac Ontario. Ces auteurs et Meybeck (1979), qui discute la composition des ions majeurs de plusieurs fleuves drainant des zones industrialisées dans le monde, soutiennent que cette tendance est de source anthropique sous l'effet d'un lessivage plus intense des terres par les techniques agricoles modernes et de rejets industriels et miniers.

Les figures 12a, 12b et 12c mettent aussi en évidence une très légère augmentation au fil des ans des concentrations des autres ions passant respectivement du début des années 1960 au début des années 1980, pour un débit de 12 000 $m^3.sec^{-1}$, de 0,03 à 0,035 $mmol.L^{-1}$ pour K^+, d'environ 0,7 à 0,75 $mmol.L^{-1}$ pour Ca^{2+}, de 0,2 à 0,25 $mmol.L^{-1}$ pour SO_4^{2-} et de 1,35 à 1,4 $mmol.L^{-1}$ pour HCO_3^-. Quant aux ions Mg^{2+} et au pH, ils n'ont pas varié significativement depuis 1956 se maintenant pour un débit de 12 000 $m^3.sec^{-1}$ entre 0,25 et 0,27 $mmol.L^{-1}$ pour Mg^{2+} et autour de 7,7 pour le pH. Ces tendances à l'augmentation se vérifient (sauf pour HCO_3^-) par les coefficients de corrélation positifs entre ces paramètres et le temps.

2.3.2 Changements dans les rapports ioniques

Le tableau 12 donne la contribution de chaque anion à la charge ionique négative totale et la contribution de chaque cation à la charge ionique positive totale; les figures 13a, 13b et 13c montrent leurs variations en fonction des années.

On constate tout d'abord qu'au fil des ans les % de Na^+ et ceux de Cl^- s'élèvent, par conséquence les % de Mg^{2+}, de Ca^{2+} et de HCO_3^- s'abaissent pendant que les sulfates maintiennent leur proportion.

Du début des années 1960 au milieu de cette décennie, le sodium est passé de 14% du total des cations à 17%, traduisant un enrichissement très important; entre 1966 et 1974 nous ne pouvons faire ce type de calcul par manque de donnée; depuis 1974, le sodium se maintient à 18%. Le potassium fluctue entre 1,3 et 1,5% depuis le début des années 1960. Le magnésium est passé de 24% à 18% entre 1960

Tableau 12. Tendances à long terme - contribution de chaque ion parmi les ions de même charge.

	% MOYEN*	% MIN.*	% MAX.*	C.V. (%)
Na^+	16	14	18	11
K^+	1,4	1,3	1,5	3
Mg^{2+}	22	18	24	8
Ca^{2+}	61	60	64	2
Cl^-	22	20	25	7
SO_4^{2-}	20	19	21	4
HCO_3^-	58	55	62	3
Σ cations**	2,41	2,25	2,62	5
Σ anions**	2,39	2,24	2,57	4
Anions/cations	0,98	0,96	1,00	1

*: En % de la charge totale positive ou négative - les concentrations ont été préalablement transformées en $mmol.L^{-1}$ d'équivalents.

**: En $mmol.L^{-1}$ d'équivalents.

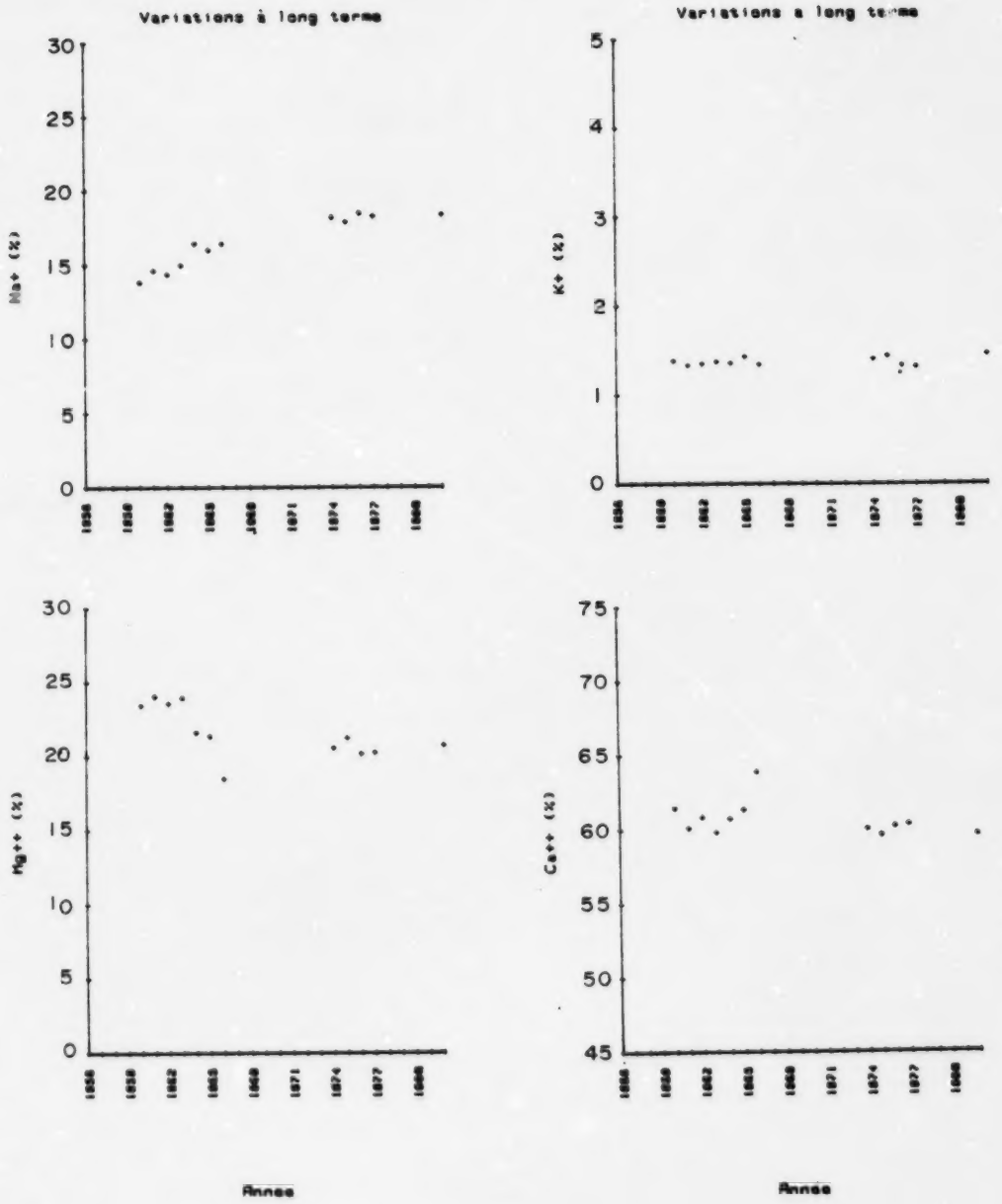


Figure 13a. Tendances à long terme - variations de la contribution (%) de chaque cation à la charge ionique positive totale en fonction du temps (les concentrations ont été préalablement transformées en $mmol.L^{-1}$ d'équivalents).

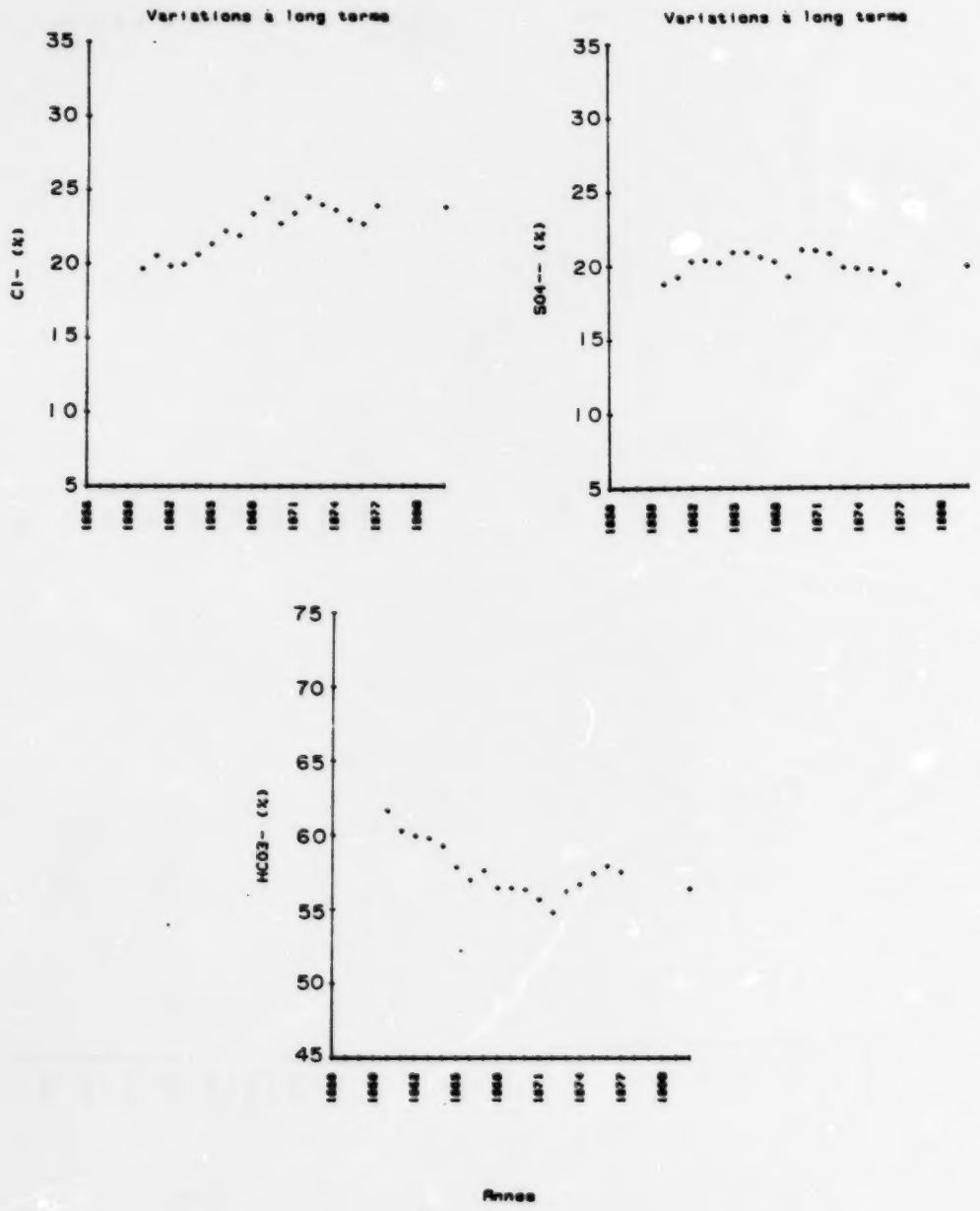


Figure 13b. Tendances à long terme - variations de la contribution (%) de chaque anion à la charge ionique négative totale en fonction du temps (les concentrations ont été préalablement transformées en mmol.L^{-1} d'équivalents).

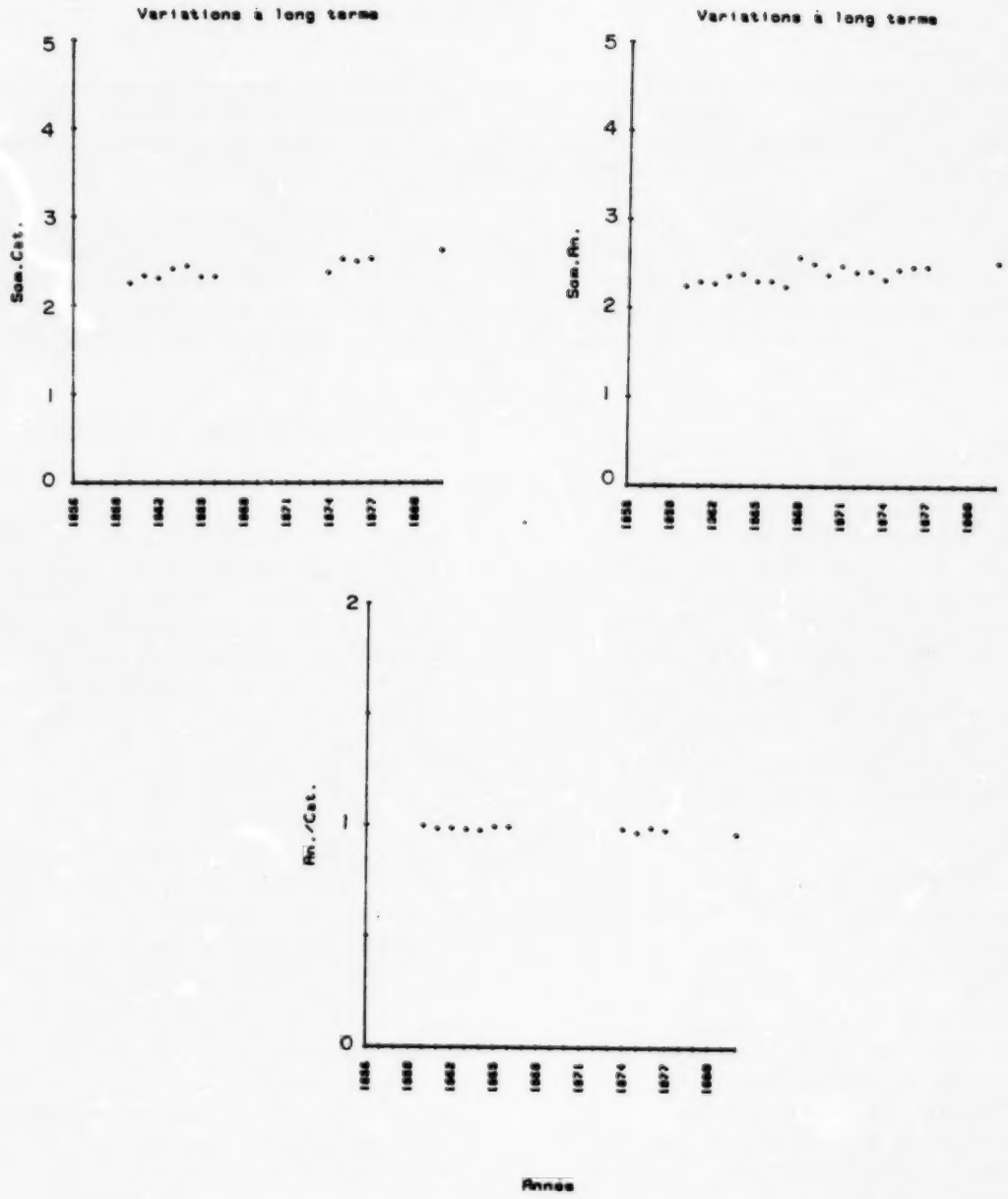


Figure 13c. Tendances à long terme - variations de la somme des cations (mmol.L^{-1} d'équivalents), de la somme des anions (mmol.L^{-1} d'équivalents) et de leur rapport en fonction du temps.

et 1966; entre 1966 et 1974 nous n'avons pas de donnée; depuis 1974 il est stable à 21%. Le calcium, de 1960 à 1965, se maintient entre 60 et 61%; en 1966 il atteint 64%; entre 1966 et 1974 il y a un manque de donnée; et depuis 1974 on a une proportion stable de calcium, 60%. Cette faible diminution de la proportion en calcium, mise en relation avec la forte augmentation du pourcentage de sodium, suggère aussi un apport supplémentaire de calcium avec le temps.

Entre le début des années 1960 et celui des années 1970, les chlorures sont passés de 20% à 24%, indiquant un enrichissement très important; depuis, les chlorures oscillent entre 23 et 25%. Les sulfates balancent entre 19 et 21% depuis 1960 et la proportion de bicarbonates est passée de 62% au début des années 1960 à 56% au début des années 1970. Depuis, il vacillent entre 55 et 58%. Puisque la somme des anions s'élève avec le temps, pour un débit constant, il y a probablement apport supplémentaire en SO_4^{2-} étant donné qu'ils conservent le même pourcentage.

Il est intéressant de constater qu'au début des années 1960, la proportion des sulfates et celle des chlorures est presque la même, la différence est plus petite que 1% jusqu'en 1966; en 1962 et en 1963 la proportion des sulfates est même plus grande que celle des chlorures. Ceci met en cause la classification de l'eau du Saint-Laurent "naturel" comme bicarbonatée calcique, sous-groupe chloruré-magnésien; au début des années 1960, le Saint-Laurent était plutôt à la limite entre le sous-groupe Mg^{2+}-Cl^- et le sous-groupe Mg^{2+}-SO_4^{2-}.

Parallèlement aux variations des proportions en magnésium, s'effectuent celles des bicarbonates suggérant, sans le prouver, un facteur commun de contrôle; on constate la même chose pour le couple calcium-sulfate. Par contre, la contribution en Ca^{2+} et celle en HCO_3^- ne semblent pas varier de façon parallèle, r n'est pas significativement différent de zéro pour α = 0,05, ceci confirme qu'une bonne partie du calcium supplémentaire n'a pas la même source que les bicarbonates.

Finalement notons que la somme des cations et celle des anions s'élèvent avec les années traduisant les augmentations de concentration dues à une intensification de l'érosion ou encore à des sources anthropiques.

2.3.3 Transport des ions dissous

Nous avons calculé les transports annuels moyens en utilisant les débits annuels moyens et les concentrations annuelles moyennes. Le tableau 13 donne un résumé de ces calculs alors que les figures 14a et 14b en font le portrait au cours des ans. Nous allons examiner en particulier les années 1956, 1960, 1967, 1970, 1971, 1975, 1977 et 1982 pour lesquelles le débit annuel moyen était de 12 000 ± 400 $m^3.sec^{-1}$.

Le tableau 13 met tout d'abord en évidence la grande variabilité, exprimée sous la forme des coefficients de variation, dans le transport du sodium et des chlorures. Pour cette même période, le coefficient de variation du débit n'était en effet que de 13% (tableau 11). Cette différence entre les coefficients de variation de la charge en chlorure et en sodium, et celui du débit met en évidence la forte augmentation des concentrations de ces 2 éléments.

Pour un débit de 12 000 $m^3.sec^{-1}$, le Saint-Laurent transportait, entre 1956 et 1965, près de 4 $kmol.sec^{-1}$ de Na^+; entre 1965 et 1977, ce transport est passé de 4 à 5,5 $kmol.sec^{-1}$. Depuis 1977, la charge est assez stable, entre 5,5 et 5,7 $kmol.sec^{-1}$, soit de 4,0 à 4,1 x 10^9 $kg.a^{-1}$ de sodium.

Tableau 13. Tendances à long terme - transport moyen, minimum et maximum - coefficients de variation.

	MOYENNE	MAXIMUM	MINIMUM	C.V. (%)
Transport* Na^+	4,6	6,6	3,1	25
Transport* K^+	0,39	0,52	0,30	17
Transport* Mg^{2+}	3,0	3,6	2,4	15
Transport* Ca^{2+}	8,8	11,5	6,8	17
Transport* Cl^-	6,1	8,4	4,5	22
Transport* SO_4^{2-}	2,8	3,5	2,2	15
Transport* HCO_3^-	16,3	20,6	12,7	14
Transport** cations	27,7	35,9	22,2	18

*: Transport en $kmol.sec^{-1}$.

**: Transport en $kmol.sec^{-1}$ d'équivalents.

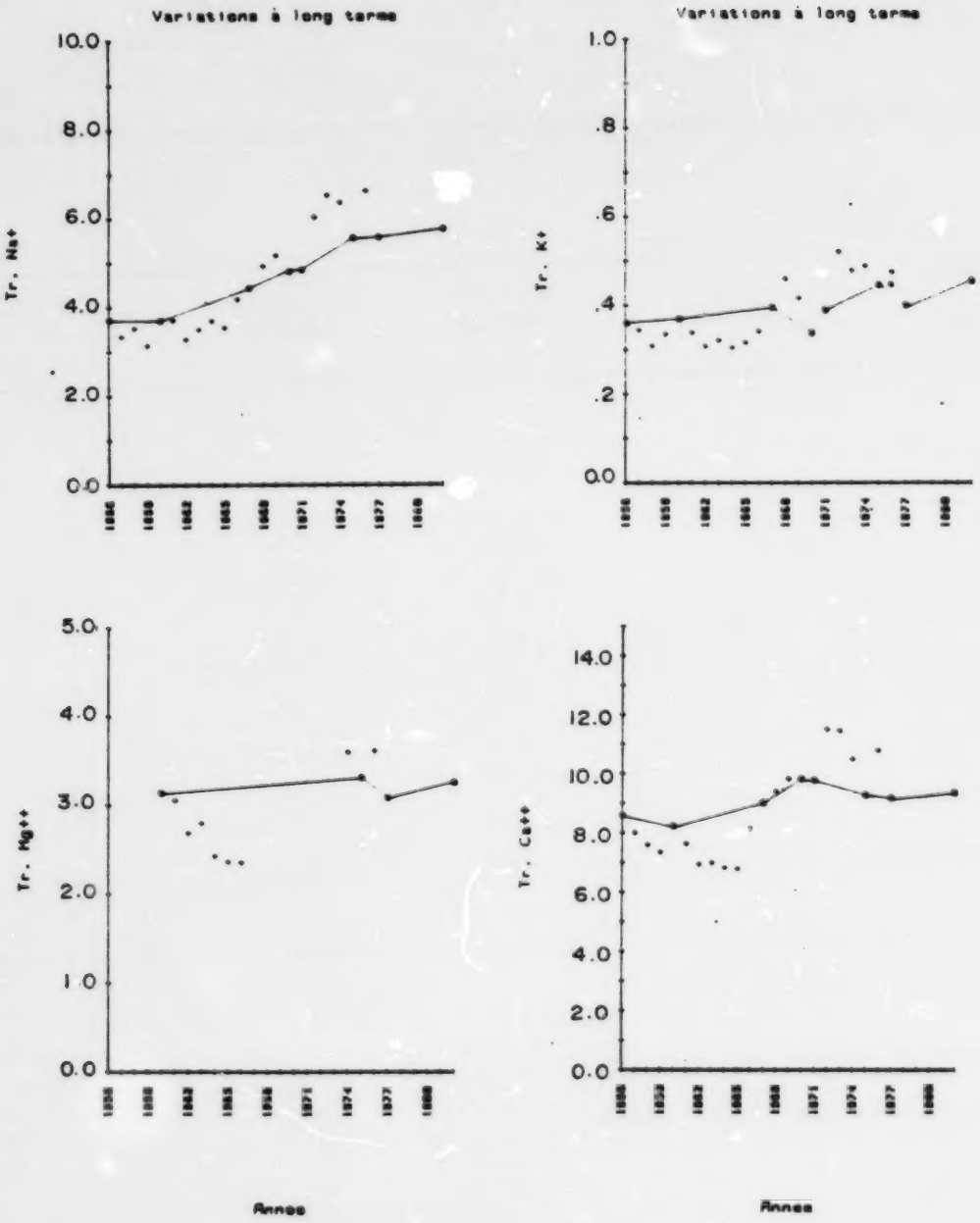


Figure 14a. Tendances à long terme - variations du transport (kmol.sec^{-1}) de Na^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+} en fonction du temps.

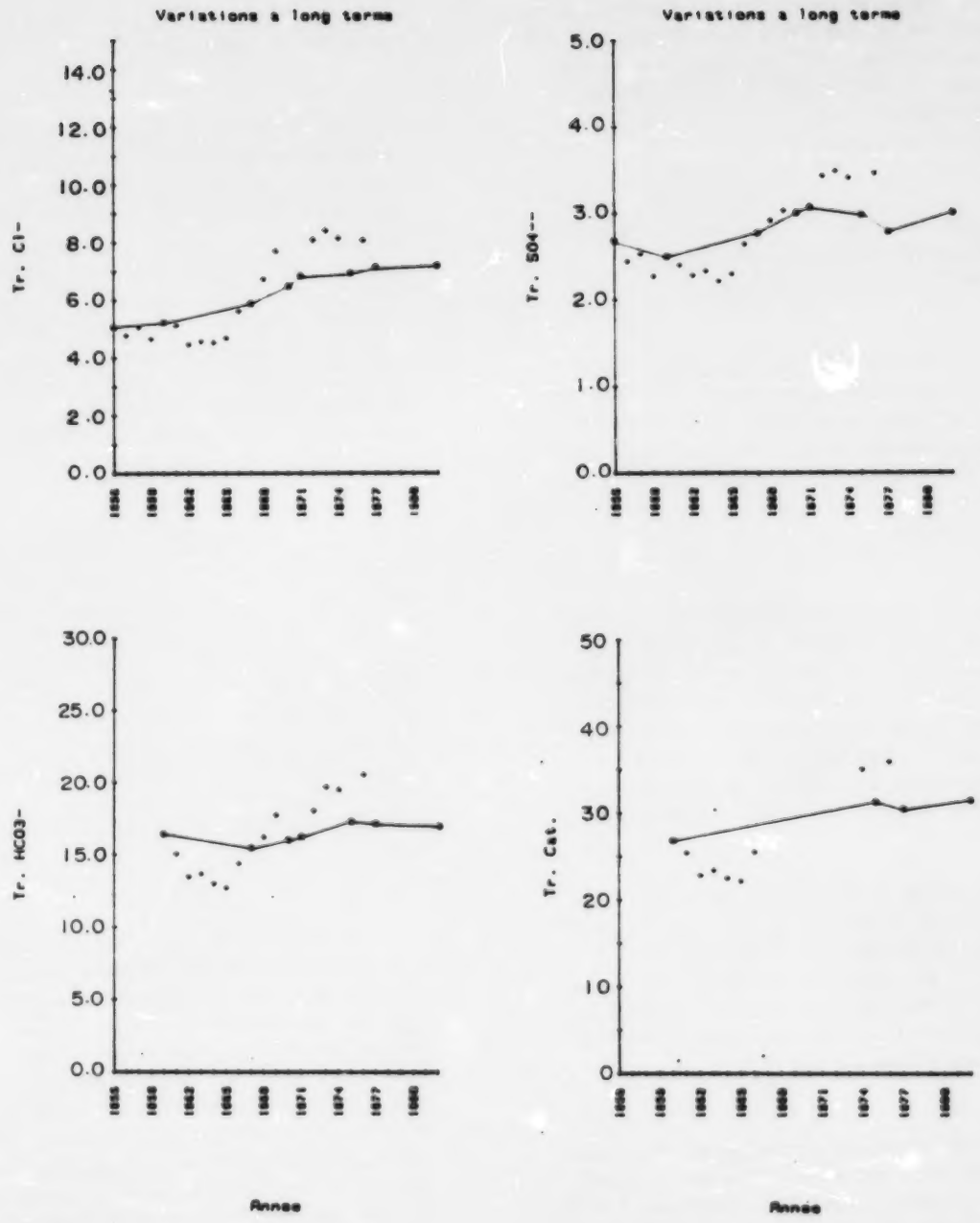


Figure 14b. Tendances à long terme - variations du transport (kmol.sec^{-1}) de Cl^-, SO_4^{2-} et HCO_3^- et du transport (kmol.sec^{-1} d'équivalents) des cations en fonction du temps.

La charge en potassium est passée, depuis le début des années 1960, de 0,35 kmol.sec^{-1} à près de 0,45 kmol.sec^{-1} au début des années 1980 pour un débit moyen de 12 000 m^3.sec^{-1}. Ceci correspond à une exportation de 0,5 x 10^9 kg.a^{-1} de potassium.

A un débit de 12 000 m^3.sec^{-1}, le transport en magnésium dissous est de 3,1 kmol.sec^{-1}, soit 2,4 x 10^9kg.a^{-1}.

L'exportation en calcium dissous a augmenté très légèrement jusqu'aux années 1970 et a stabilisé par la suite, pour un débit constant, passant de 8,2 kmol.sec^{-1} au début des années 1960 à 9,2 kmol.sec^{-1} en 1982, soit l'équivalent de 11,6 x 10^9 kg pour cette dernière année.

Les chlorures ont été exportés, pour un débit de 12 000 m^3.sec^{-1}, à un rythme d'environ 5 kmol.sec^{-1} entre 1955 et le milieu des années 1960; de 1964 à 1972, ce transport a augmenté passant de 5 kmol.sec^{-1} à 7 kmol.sec^{-1}, cote d'exportation qu'on retrouve encore aujoud'hui; ce dernier taux correspond à 7,8 x 10^9 kg.a^{-1} de chlorure.

La charge en sulfate, à débit de 12 000 m^3.sec^{-1}, est passée de 2,5 kmol.sec^{-1} au début des années 1960 à environ 3 kmol.sec^{-1} en 1970. Les sulfates sont transportés à ce dernier taux encore aujourd'hui; ceci équivaut à un transport vers la mer de 9 x 10^9 kg.a^{-1} de sulfate.

Les bicarbonates ont augmenté très légèrement au cours des années 1960 et au début des années 1970 passant de 16 kmol.sec^{-1} à 17 kmol.sec^{-1}, taux qu'on rencontre aujourd'hui pour un débit de 12 000 m^3.sec^{-1}; ceci correspond à une quantité de carbone inorganique dissous (sous la forme de HCO_3^-) apporté annuellement par le Saint-Laurent de l'ordre de 33 x 10^9 kg. Cette estimation corrobore celle de 27 ± 4 x 10^9 kg.a^{-1} publiée par Pelletier et Lebel (1979).

Conformément au modèle de l'état stationnaire de l'océan mondial selon lequel le carbone inorganique et le calcium sont retirés des eaux océaniques sous forme de $CaCO_3$ biologique, nous estimons que 29 x 10^9 kg de carbonate de calcium (9,2 kmol.sec^{-1}) sous forme dissoute sont apportés annuellement à l'océan par le Saint-Laurent et déposés sous forme de sédiments calcaires au fond des océans, pour une année dont le débit moyen est de 12 000 m^3.sec^{-1}, cette évaluation est plus faible que celle publiée par Pelletier et Lebel (1979), qui est de 45 x 10^9 kg.a^{-1}.

Avec un débit moyen, à Québec, de 12 000 m^3.sec^{-1} le Saint-Laurent exporte annuellement 68 x 10^9 kg de sels dissous c'est-à-dire 2% de l'exportation mondiale des eaux douces aux océans (Cossa et Tremblay, 1983) soit une quantité équivalente à 25% de celle de l'Amazone (dont le débit est d'environ 180 000 m^3.sec^{-1}) (Meade et al., 1979). Cette valeur de 68 x 10^9 kg.a^{-1} est de 11% supérieure, en poids (19% en équivalent), à l'exportation moyenne du début des années 1960.

La quantité de sels dissous totaux a traditionnellement été utilisée dans les calculs de l'intensité relative de l'érosion physique et chimique des sols. Le taux de dénudation chimique peut être divisé en ses composants majeurs: altération des silicates, dissolution des carbonates et des évaporites et altération des pyrites (Holland, 1978). Ces taux de dénudation chimique sont obtenus à partir du transport de matériel dissous auquel on doit soustraire trois contributions: celle de la pollution, celle du dioxyde de carbone venant de l'atmosphère (57% du bicarbonate dissous pour l'ensemble des fleuves du monde) et celle due aux retombées atmosphériques (environ 15% de la charge naturelle dissoute des fleuves) (Meybeck, 1979).

Depuis le début de l'industrialisation de nombreux polluants, transportés à travers l'atmosphère ou introduits directement par les effluents industriels, municipaux ou agricoles, ont augmenté les concentrations naturelles des eaux douces jusqu'à 30% (Meybeck, 1981) et même jusqu'à 50% (Meade, 1981) pour certains constituants (sodium, chlorure et sulfate).

Considérant les concentrations des éléments majeurs dans les fleuves relativement à leurs concentrations dans l'océan, ces additions artificielles ne peuvent pas avoir beaucoup d'influence sur la chimie des eaux côtières et sur les temps de résidence des éléments majeurs dans les océans. Cependant, ces éléments majeurs artificiellement ajoutés peuvent mener à des erreurs significatives dans le calcul du taux de dénudation chimique des continents (Meade, 1981); d'ailleurs d'un point de vue géochimique ces apports additionnels sont souvent regardés comme étant dus à une augmentation de l'altération et à l'action volcanique (Meybeck, 1981).

Un vide dans les connaissances, non discuté jusqu'ici, est l'effet des climats sur les apports de matériel dissous et particulaire vie les fleuves aux océans et comment quantifier l'effet de ces variations climatiques. Il n'y a pas, a priori, de raisons d'assumer que la concentration des divers composants dissous de l'eau des rivières répond de façon semblable aux variations climatiques; pour Holland (1978) les constituants semblent en fait se comporter chacun de façon individuelle.

Les variations climatiques à court terme existent et affectent considérablement les débits annuels moyens. Cependant, grâce aux Grands lacs (d'où originent les eaux du Saint-Laurent) qui peuvent assimiler et modérer d'importantes variations du débit des eaux de leurs tributaires, nous avons affaire à un système remarquablement stable qui absorbe bien ces variations de climat et permet même une gamme de débit où l'efficacité du lessivage semble la même.

Les données disponibles sur la composition des eaux de pluie ne montrent pas de gros écarts dans les variations à long terme (Banque de données NAQRAIN-Direction de la qualité de l'eau - Environnement Canada). Weiler et Chawla (1969) ont noté que les concentrations de tous les ions majeurs du lac Supérieur n'ont pas changé depuis les 70 ou 80 dernières années. Ceci nous amène à penser qu'il n'y a pas eu de variation climatique suffisante, entre 1955 et 1982, pour affecter le taux d'enlèvement. Nous avons donc tendance à croire que les variations de 1955 à 1982 dans la composition en ions majeurs des eaux du fleuve Saint-Laurent sont dues à des apports anthropiques plutôt qu'à des effets climatiques.

CONCLUSION

L'analyse des paramètres chimiques des eaux douces du Saint-Laurent à proximité de la ville de Québec a permis de constater:

1) que la station de contrôle est représentative de la composition moyenne des eaux du Saint-Laurent devant Québec;

2) que les eaux du Saint-Laurent actuel peuvent être caractérisées comme bicarbonatées calciques sous-groupe chloruré magnésien;

3) que les concentrations en matériel dissous sont presque constantes au cours de l'année (somme des cations: 2,5 à 3 $mmol.L^{-1}$ d'équivalents), sauf au printemps où elles diminuent (somme des cations: 1,2 à 2 $mmol.L^{-1}$ d'équivalents);

4) l'existence d'une élévation de la concentration du matériel en suspension au printemps et d'une autre de moindre importance en automne;

5) que les transports des ions dissous sont élevés et presque égaux en automne et au printemps; en hiver et en été les charges sont faibles et équivalentes;

6) que, d'une façon générale, le transport de solides en suspension exhibe des maxima au printemps et en automne, et des minima au cours de l'été et de l'hiver. Le transport de sédiments en suspension est cependant plus important au printemps qu'en automne;

7) que les débits solides sont de l'ordre de $5,2 \times 10^9$ kg.a^{-1};

8) que le transport de matériel dissous est contrôlé par le débit de l'eau.

Les données sur les concentrations annuelles moyennes entre 1955 et 1982 mettent en évidence:

1) une nette tendance à l'augmentation des concentrations en sodium et en chlorure depuis le début des années 1960 et l'approche de l'état stationnaire pour ces éléments depuis le milieu des années 1970;

2) une très légère augmentation au fil des ans des concentrations en K^+, en Ca^{2+}, en SO_4^{2-} et en HCO_3^-;

3) qu'au début des années 1960 la contribution des sulfates à la somme des anions et celle des chlorures est la même alors qu'au début des années 1980, les chlorures dominent les sulfates;

4) que le Saint-Laurent actuel transporte annuellement sous forme dissoute environ $4,0 \times 10^9$ kg de sodium, $0,5 \times 10^9$ kg de potassium, $2,4 \times 10^9$ kg de magnésium, $11,6 \times 10^9$ kg de calcium, $7,8 \times 10^9$ kg de chlorure, 9×10^9 kg de sulfate et 33×10^9 kg de bicarbonate;

5) que 29×10^9 kg de carbonate de calcium sous forme dissoute sont apportés annuellement à l'océan par le Saint-Laurent et déposés sous forme de sédiments calcaires au fond des océans;

6) qu'avec un débit moyen de 12 000 m^3.sec^{-1}, à Québec, le Saint- Laurent exporte annuellement, au début des années 1980, 68×10^9 kg de sels dissous soit une quantité équivalente à 25% de celle de l'Amazone (dont le débit est d'environ 180 000 m^3.sec^{-1}). Cette valeur de 68×10^9 kg.a^{-1} est de 11% supérieure, en poids, à l'exportation moyenne du début des années 1960.

Il semble que les variations dans la composition en ions majeurs des eaux du fleuve Saint-Laurent dans la région de Québec, entre 1955 et 1982, soient dues à des apports anthropiques plutôt qu'à des effets climatiques.

REMERCIEMENTS

Je remercie sincèrement le Dr D. Cossa pour le support qu'il m'a apporté pendant cette recherche et les critiques judicieuses qu'il a fait de mon manuscrit. Je suis également très reconnaissant envers le Dr J. Lebel qui a accepté de superviser cette étude et de corriger mon manuscrit en dépit des tâches multiples qui l'incombent. Je tiens également à remercier le Dr R. Pocklington pour ses commentaires sur le manuscrit. J'adresse enfin des remerciements à tous ceux et celles qui ont collaboré d'une quelconque façon à cette étude et plus particulièrement à mes camarades de travail L. Rivard, J. Langis, L. Corriveau, D. Guay et M. Noël.

BIBLIOGRAPHIE

Bewers, J.M. et J.C. Duinker. 1982. Methods of assessing gross riverine discharges of trace metals and organohalogens to the ocean. Conseil International pour l'Exploration de la Mer, Advisory Committee on Marine Pollution, 10: 17 pp.

Carritt, D.E. et J.H. Carpenter. 1966. Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater. A NASCO Report. Journal of Marine Research, 24: 268-318.

Cossa, D. et G. Tremblay. 1983. Major ions composition of the St.Lawrence River: Seasonal Variability and Fluxes. Dans: "Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers, Part 2." (ed. E.T. Degens, S. Kempe et H. Soliman) Mitt. Geol. - Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderbd. 55, 253-259.

Frenette, M. et J.L. Verrette. 1976. Environnement physique et dynamique du fleuve Saint-Laurent. L'Ingénieur, mars-avril 1976, 312: 13-24.

Gibbs, R.J. 1970. Mechanism controlling world water chemistry. Science, 170: 1088-1090.

Gieskes, J.M. 1969. Effect of temperature on the pH of seawater. Limnology and Oceanography, 14: 679-685.

Holeman, J.N. 1968. The sediment yield of major rivers of the world. Water Resour. Res., 4: 737-747.

Holland, H.D. 1978. The chemistry of the Atmosphere and Oceans. John Wiley and Sons, Inc., New-York, 351 pp.

Janson, M. et H. Sloterdijk. 1982. Données sur la qualité des eaux de surface, Fleuve Saint-Laurent, Québec 1950-1980. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Section des relevés de qualité, Région du Québec.

Kempe, S. 1982. Long-term record of CO_2 pressure fluctuations in fresh water. Dans: "Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers, Part 1." (ed. E.T. Degens), Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderbd. 52, 91-331.

Livingstone, D.A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes. Dans: "Data of Geochemistry, 6th ed." (ed. M. Fleischer), U.S. Geological Survey Professional Paper 440-G, 64 pp.

Loring, D.H. et D.J.G. Nota. 1973. Morphology and sediments of the Gulf of St.Lawrence. Bulletin Fisheries Research Board of Canada, 182, 147 pp.

McNeely, R.N. 1979. Rapport d'interprétation de la qualité des eaux, Ontario, 1967 à 1977. Rapport d'interprétation de la qualité des eaux, No 3. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa, 69 pp.

Meade, R.H., Nordin, C.F., Curtis, W.F., Rodrigues, F.M.C., Do Vale, C.M. et J.M. Edmond. 1979. Sediment loads in the Amazon River. Nature, 278: 161-163.

Meade, R.H. 1981. Man's influence on the discharge of fresh water, dissolved material, and sediment by rivers to the Atlantic coastal zone of the United States. Dans: "River inputs to Ocean Systems." (ed. J.M. Martin, J.D. Burton et D. Elsma), UNEP, IOC, SCOR: 13-17.

Meybeck, M. 1979. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. Revue de géologie dynamique et de géographie physique, Paris, 21: 215-246.

Meybeck, M. 1981. Pathways of major elements from land to ocean through rivers. Dans: "River inputs to Ocean Systems." (ed. J.M. Martin, J.D. Burton et D. Elsma), UNEP, IOC, SCOR: 18-30.

Pelletier, E. et J. Lebel. 1979. Hydrochemistry of Dissolved Inorganic Carbon in the St.Lawrence Estuary (Canada). Estuarine and Coastal Marine Science, 9: 785-795.

Pelletier, E. et J. Lebel. 1980. L'alcalinité totale comme indicateur de mélange dans un milieu estuarien. Can. J. Earth Sci., 17: 978-984.

Peters, D.G., Hayes, J.M. et G.M. Hiefje. 1974. Chemical Separations and Measurements, W.B. Saunders, Philadelphie. Pages 14-15.

Silverberg, N. et B. Sundby. 1979. Observations in the turbidity maximum of the St.Lawrence Estuary. Can. J. Earth Sci., 16: 939-950.

Sonzogni, W.C., Richardson, W., Rodgers, P. et T.J. Monteith. 1983. Chloride pollution of the Great Lakes. J. Water Pollut. Control Fed., 55: 513-521.

Subramanian, V. 1974. Water Chemistry of the St.Lawrence River. Maritime Sediments, 10: 97-105.

Subramanian, V. et B. D'Anglejan. 1976. Water chemistry of the St.Lawrence Estuary. J. Hydrol., 29: 341-354.

Weiler, R.R. et V.K. Chawla. 1969. Dissolved mineral quality of Great Lakes waters. Internat. Assoc. Great Lakes Res. Proc. 12th Conf. Great Lakes Res. 1969: 801-818.

Yeats, P.A. et J.M. Bewers. 1982. Discharge of metals from the St.Lawrence River. Can. J. Earth Sci., 19: 982-992.

Youden, W.J. 1951. Statistical Methods for Chemists, Wiley, New-York. Pages 12-17, 33-39.

ANNEXES

ANNEXE 1

INTERVALLE DE CONFIANCE POUR UNE MESURE INDIVIDUELLE

L'intervalle de confiance bilatéral d'une seule valeur (intervalle de confiance pour une mesure individuelle) à un niveau de confiance de 95% a été défini par la double inégalité suivante:

$$X - t_{0,975} S_x^m \sqrt{\frac{N+1}{N}} < m < X + t_{0,975} S_x^m \sqrt{\frac{N+1}{N}}$$

La déviation standard moyenne (S_x^m) a été préalablement établie à l'aide d'une série de mesures effectuées sur quelques échantillons et on l'obtient de la façon suivante:

$$(S_x^m)^2 = \frac{\Sigma (X_1 - \bar{X}_1)^2 + \Sigma (X_2 - \bar{X}_2)^2 + \Sigma (X_3 - \bar{X}_3)^2 + \ldots}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1) + \ldots}$$

et le nombre de degrés de liberté est donc:

$$\emptyset = (n_1 - 1) + (n_2 - 1) + (n_3 - 1) + \ldots$$

(Youden, 1951; Peters et al., 1974).

Dans ce cas, le facteur de correction $\sqrt{\frac{N+1}{N}}$ est introduit en raison de l'incertitude qui pèse sur la valeur de X ($X = \bar{X}$).

ANNEXE 2

DONNÉES BRUTES* (STATIONS TÉMOINS)

Station	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	O_2 dissous	M.P.S.
T1	0,46	0,036	0,283	0,79	8,2	0,59	0,25	1,50	0,26	5
T2	0,46	0,035	0,287	0,80	8,1	0,60	0,25	1,49	0,26	6
Contrôle**	0,46	0,035	0,285	0,79	8,2	0,60	0.25	1,50	0,25	6
T3	0,49	0,035	0,287	0,81	8,2	0,60	0,25	1,52	0,25	6
T4	0,51	0,036	0,285	0,82	8,1	0,60	0,26	1,52	0,25	8

* Concentrations en $mmol.L^{-1}$ sauf pour pH (unités de pH) et M.P.S. ($mg.L^{-1}$).

** L'échantillonnage a eu lieu en même temps que celui des stations témoins.